

UNIVERSITE DE MONTPELLIER

FACULTE DES SCIENCES

**SUR LE MODE DE VARIATION DU COEFFICIENT D'ACTIVITE
THERMODYNAMIQUE DES PHENOLS DANS L'EAU
ET DANS LES SOLVANTS ORGANIQUES DE POLARITE VARIABLE**

Mécanisme d'association comparée des composés à radical COOH et OH

THÈSE

présentée à la Faculté des Sciences de Montpellier pour obtenir le grade de :
Docteur ès-Sciences Naturelles

par

Martine MASSIN

soutenue en Décembre 1965, devant la Commission d'examen

JURY :

MM. J. SALVINIEN	Président
E. KAHANE	} Assesseurs
A.B. LINDENBERG	

UNIVERSITE DE MONTPELLIER

FACULTE DES SCIENCES

**SUR LE MODE DE VARIATION DU COEFFICIENT D'ACTIVITE
THERMODYNAMIQUE DES PHENOLS DANS L'EAU
ET DANS LES SOLVANTS ORGANIQUES DE POLARITE VARIABLE**

Mécanisme d'association comparée des composés à radical COOH et OH

THÈSE

présentée à la Faculté des Sciences de Montpellier pour obtenir le grade de :

Docteur ès-Sciences Naturelles

par

Martine MASSIN

soutenue en Décembre 1965, devant la Commission d'examen



JURY :

MM. J. SALVINIEN

Président

E. KAHANE

A.B. LINDENBERG

}
Assesseurs

M. A. SALVENDY, Professor à la Faculté des Sciences de l'Université
de Paris, Président du Comité d'Organisation de l'Exposition
de 1904, à St. Louis, Missouri, U. S. A.

EXPOSITION INTERNATIONALE

EXPOSITION INTERNATIONALE
DE 1904
ST. LOUIS, MISSOURI, U. S. A.

EXPOSITION INTERNATIONALE
DE 1904
ST. LOUIS, MISSOURI, U. S. A.

A MES PARENTS

M. A. SALVENDY, Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université

de Paris, Président du Comité d'Organisation de l'Exposition

de 1904, à St. Louis, Missouri, U. S. A.

M. A. SALVENDY, Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université

de Paris, Président du Comité d'Organisation de l'Exposition

de 1904, à St. Louis, Missouri, U. S. A.

M. A. SALVENDY, Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université

de Paris, Président du Comité d'Organisation de l'Exposition

de 1904, à St. Louis, Missouri, U. S. A.

M. A. SALVENDY, Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université

de Paris, Président du Comité d'Organisation de l'Exposition

de 1904, à St. Louis, Missouri, U. S. A.

A MES JUGES

M. J. SALVINIEN, Professeur à la Faculté des Sciences de Montpellier

M. E. KAHANE, Professeur à la Faculté des Sciences de Montpellier

M. A. B. LINDENBERG, Directeur scientifique au C. N. R. S.

EN HOMMAGE RESPECTUEUX

A MON MAITRE

M. A. B. LINDENBERG, auquel je tiens à exprimer ici ma reconnaissance.

Son enseignement, ses conseils et sa bienveillante attention m'ont permis d'acquérir ma formation présente de chercheur et de mener à bien le travail de thèse qu'il m'a proposé et dont il n'a cessé de suivre le développement avec vigilance.

Aussi, est-ce avec la plus grande joie que je lui dédie ce travail.

A. M. le Professeur WURMSER, mon parrain au C. N. R. S. , que je remercie pour les conseils et les encouragements qu'il m'a prodigués.

FACULTE DES SCIENCES

DE

MONTPELLIER

++++

LISTE des PROFESSEURS

DOYEN : B. CHARLES

ASSESSEURS : R. JOUTY - M. FALGUEIRETTES

DOYEN HONORAIRE : P. MATHIAS

PROFESSEURS HONORAIRES : R. JACQUES E. TURRIERE J. GRANIER

 M. CASTERAS J. SOULA

 E. CARRIERE G. DENIZOT

PROFESSEURS TITULAIRES =

M. MOUSSERON	Chimie
M. L. EMBERGER	Botanique
M. Ch. BOUHET	Physique
M. P. MATHIAS	Zoologie et Biologie Générale
M. JP. ROIG	Physique
M. P. CHATELAIN	Minéralogie et Cristallographie
Mlle O. TUZET.....	Zoologie et Biologie Générale
Mlle G. CAUQUIL	Chimie
M. G. COUCHET	Mécanique Supérieure
M. J. SALVINIEN.....	Chimie-Physique
Mlle A. M. VERGNOUX	Physique
M. J. AVIAS	Géologie
M. P. VIELES	Chimie
M. J. RABINOVITCH.....	Physique (C. S. U.)
M. E. KAHANE.....	Chimie Biologie
M. J. J. MOREAU.....	Mécanique Rationnelle
M. B. CHARLES	Mathématiques Pures
M. J. MOTTE	Botanique

M. R. JOUTY	Physique
M. R. LEGENDRE	Zoologie
M. C. CHALIN	Physique
M. I. ASSENMACHER	Physiologie Animale
M. B. PISTOULET	Physique
M. Ch. ROUMIEU	Analyse Supérieure
M. A. POTIER	Chimie Minérale
M. R. LAFONT	Physique
M. R. JACQUIER	Chimie
M. J. FALGUEIRETTES	Minéralogie
Mme CHARLES	Mathématiques
M. P. CAILLON	Physique
M. J. ROUZAUD	Chimie
M. Ch. SAUVAGE	Botanique
M. P. DUMONTET	Physique
M. H. CHRISTOL	Chimie

PROFESSEURS SANS CHAIRE :

Mme M. DE POUQUES	Botanique (C. S. U.)
M. P. MURAOUR	Géophysique appliquée
Mme M. LAFON	Mathématiques
M. M. MATTAUER	Géologie
M. G. TOURNE	Chimie
M. L. EUZET	Zoologie (C. S. U.)
M. J. REMY	Géologie
Mme G. VERNET	Biologie Animale
M. H. ANDRILLAT	Astronomie
M. P. DEMANGEON	Géologie
M. A. BONNET	Botanique
M. J. P. LAFON	Mathématiques
M. C. DELOUPY	Physique

M. L. GRAMBAST Botanique
M. A. SAVELLI Physique

MAITRES DE CONFERENCES :

Mlle PIREYRE Botanique
Mme Ch. DUBOUL-RAZAVET Géologie (C. S. U.)
M. E. GROUBERT Physique
Mme H. GUASTALLA Biologie Physico-Chimique
M. A. STEINER Psychophysiologie
M. G. LAMATY Chimie
M. R. GAUFRES Chimie
M. F. PROUST Géologie
M. A. BASSOMPIERRE Physique
M. A. MARTINEAU Mathématiques
M. R. MARTY Physiologie Animale
M. M. MAURIN Chimie
M. J. J. SOULIER Chimie (C. S. U.)
M. J. PARIS Biologie Animale (C. S. U.)
M. P. MOLINO Mathématiques (C. S. U.)
M. ROBY Mathématiques (C. S. U.)

CHARGES D'ENSEIGNEMENT :

M. LEFRANC Mathématiques
M. A. STURER Mathématiques
Mlle A. BAILLETTE Mathématiques (C. S. U.)
M. CECCHI Physique (C. S. U.)
M. BOUGNOT Physique (C. S. U.)

SECRETAIRE PRINCIPAL :

M. E. SIAU

RECTEUR : M. RICHARD

INTRODUCTION

-:-:-:-:-

A l'origine, le présent travail devait s'inscrire dans le cadre d'une étude de biochimie physique ayant pour objet le mode d'interaction de petites molécules organiques diffusibles, à effet cytolytique ou antibiotique, avec les structures cytoplasmiques macromoléculaires, limitant ou non les cellules et les tissus. Dans ce but, les taux de sorption d'équilibre du phénol, du chlorure mercurique et de la sulfanilamide par la cellule de levure ou ses composants macromoléculaires isolés ont été enregistrés en fonction de la concentration du soluté adsorbable dans le milieu aqueux de suspension extra-cellulaire.

On s'est heurté alors à toutes les difficultés que l'on rencontre même dans l'interprétation des isothermes de sorption de forme variée obtenues dans les systèmes physiques avec des adsorbants solides, difficultés en partie imputables au mode d'expression insuffisamment précis des résultats d'expériences mettant en jeu un adsorbant macromoléculaire de masse et de volume moléculaires malaisés à définir.

C'est alors qu'il nous est apparu nécessaire de comparer d'abord les différentes formes épousées par les isothermes d'adsorption dans les systèmes de phases Solide poreux - Solution aqueuse avec les formes divergentes des isothermes de partage observées avec un soluté amphiphile - le phénol en l'occurrence - dans les systèmes de phases liquides immiscibles Solution organique - Solution aqueuse.

Cette préoccupation étant devenue majeure pendant plusieurs années consécutives, nous en avons fait le principal objet de notre travail de thèse nonobstant son caractère physicochimique prononcé.

Les propriétés thermodynamiques des solutions sont le mieux décrites en termes d'un modèle dont les propriétés correspondent aussi étroitement que possible à celles de la solution réelle. L'utilité d'un tel modèle est maximum quand les propriétés de la solution peuvent être directement reliées à celles de ses composants à l'état de corps purs, à toute concentration.

Aucun modèle n'a été proposé qui remplisse pleinement ces conditions idéales; pour avoir donc des renseignements quantitatifs plus précis sur les propriétés thermodynamiques des solutions, on doit toujours encore avoir recours à l'expérimentation directe. Toutefois, la description, même approchée, du comportement d'une solution à l'aide de modèles peut être utile pour l'estimation semi-quantitative des coefficients d'activité de ses composants.

De tels modèles sont généralement conçus en approchant le problème de deux différents points de vue; le premier, connu comme l'approche physique, considère toutes les déviations du comportement idéal d'une solution comme étant le résultat de forces physiques intermoléculaires (van der Waals) qui peuvent agir dans le sens d'une répulsion ou d'une attraction, mais sans jamais briser ou former des liaisons chimiques; l'autre point de vue, connu comme l'approche chimique cherche à expliquer toutes les déviations à l'idéalité en postulant l'existence de nouvelles espèces moléculaires formées à la faveur du processus de dissolution. Le véritable état de choses semble se situer entre ces deux extrêmes. Il est malheureusement très difficile de construire une théorie des solutions qui tiendrait compte à la fois des effets physiques et chimiques.

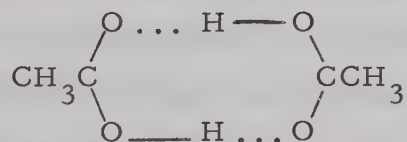
Ainsi la théorie semi-empirique de SCATCHARD-HILDEBRAND, basée sur la notion de la pression interne ou de la densité d'énergie cohésive, a pu rendre de grands services dans le cas des mélanges de substances non-polaires dits réguliers, où les interactions chimiques sont exclues ou de peu d'importance. Quelques idées ont été avancées par la suite (VAN ARKEL) pour étendre ce modèle aux mélanges polaires-non polaires,

en tenant compte d'une manière plutôt quantitative des interactions entre molécules polaires et non-polaires en présence, sur la base de la scission de l'énergie cohésive globale d'une molécule amphiphile en ses composants polaire et non-polaire.

Quelques applications de la formule approchée de Hildebrand ont été faites dans le présent travail concernant le coefficient d'activité des composés phénoliques dans différents solvants, à la dilution infinie. L'interprétation majeure des résultats obtenus relève cependant de l'approche chimique. Celle-ci, précisons le, considère la non-idéalité d'une solution comme étant due à l'association des molécules de soluté entre elles avec formation de dimères à liaison lâche, composés de deux, trois ou n monomères; soit à la solvatation ou complexation des molécules de l'espèce solutée avec des molécules de solvant; soit encore à ces deux processus à la fois.

Solutions idéalement associées. - La théorie de la dimérisation de Nernst, établie surtout pour des acides mono-carboxyliques dissous dans les solvants non-polaires, illustre bien la conception de l'association idéale magistralement traitée dans les temps modernes par PRIGOGINE (39).

Considérons une solution d'acide acétique dans le benzène. Lorsque deux molécules d'acide se trouvent être suffisamment rapprochées (solution suffisamment concentrée), une certaine énergie d'interaction se manifeste qui devient relativement élevée lorsque l'hydrogène de chaque hydroxyle (atome électropositif) est en regard d'un atome d'oxygène (atome électronégatif) c'est-à-dire lorsque la configuration ci-dessous schématisée



se trouve être réalisée. L'énergie d'interaction étant alors trop grande par rapport à l'agitation thermique (10.000 cal/mole contre 600) un tel édifice sera relativement stable, et les deux molécules d'acide associées ne peuvent plus tourner librement. Spectroscopiquement, on constate en

outre, que certaines fréquences de vibration se trouvent modifiées. A ce point de vue nous pourrions donc distinguer, deux catégories de molécules solutées : celles dont l'état de rotation ou de vibration n'est pas modifié par suite d'interaction avec les molécules voisines; on dira alors que ces molécules sont libres et forment les monomolécules ; celles dont l'état de rotation ou de vibration est au contraire modifié par suite d'interaction avec des molécules voisines; on dira alors que ces molécules sont associées (ou multimérisées), ou forment des complexes associés.

On conçoit que l'on ne saurait s'attendre à rencontrer de tels complexes associés que dans le cas de molécules solutées portant des charges suffisamment importantes à leur surface (radicaux organiques oxygénés, aminés, nitrilés). D'autre part, la tendance à l'association ne se fait jour qu'à la faveur de la concentration du soluté. A l'état de grande dilution, les molécules de soluté sont trop éloignées l'une de l'autre, pour permettre statistiquement une interaction soluté-soluté efficace.

La tendance à l'association des composés organiques amphiliques de structure polaire-non polaire, sera favorisée dans des solvants soit très polaires comme l'eau, le nitrobenzène, soit très peu polaires, ou franchement apolaires comme le tétrachlorure de carbone ou le benzène, le degré d'amphilie (ou la balance polaire - non polaire) de ces solvants dits associants étant très différent de celui du soluté associable : si bien que le coefficient d'activité thermodynamique du soluté montre une valeur très supérieure à l'unité dans ces "mauvais" solvants, à la dilution infinie.

Il en découle que :

- a) dans tout solvant où le coefficient d'activité du soluté est $\gg 1$ à l'origine, le processus d'auto - association fera revenir ce coefficient vers des valeurs toujours plus proches de l'unité à la faveur de la concentration ;
- b) la multimérisation (*) d'un soluté organique à radical polaire auto-asso-

(*) Ce terme est utilisé dans ce texte de préférence à celui de la "polymérisation", qui désigne plutôt un processus de condensation chimique où le monomère ne correspond plus à la monomolécule libre.

cialable (par liaison H) ne cessera en principe que dans un solvant dont le degré d'amphilie est comparable au sien propre.

Thermodynamiquement, la solution idéale associée est définie par PRIGOGINE comme un mélange de monomères et de complexes de monomères se comportant d'une manière idéale à toute concentration. Dans une telle solution les potentiels chimiques macroscopiques sont égaux aux potentiels chimiques des mono-molécules, et cela indépendamment de toute hypothèse sur le mode d'association, pourvu que les complexes formés demeurent en équilibre thermodynamique les uns avec les autres.

En d'autres termes, il faut et il suffit que les coefficients d'activité des monomères et des espèces multimères demeurent constants indépendamment de la concentration pour que la solution réponde à la condition d'association idéale. Dans de telles solutions idéalement associées les écarts positifs souvent assez considérables aux lois des solutions diluées peuvent être attribués uniquement aux interactions conduisant à la formation des complexes associés du soluté, définis par des constantes d'équilibre immuables.

Pour un mélange binaire à miscibilité complète et en négligeant les écarts à l'idéalité pouvant résulter des différences de dimension et de forme des particules, on arrive à exprimer le coefficient d'activité γ_s du soluté idéalement associables comme étant :

$$\gamma_s = \frac{x_m}{x_s} \cdot \frac{1}{x_m^0} \cdot x_m^0$$
 étant la valeur limite du titre molaire (effectif) des mono-molécules dans le soluté pur à la température d'expérience. Ce qui donne $\gamma_s \cdot x_s = \underline{a} = \frac{x_m}{x_m^0}$, d'où il appert que le degré de saturation de la solution en monomolécules mesure l'activité du soluté.

Mais dans des mélanges binaires à solubilité limitée, x_s présente une valeur inférieure à l'unité à la saturation, et γ_s tend vers une valeur limite supérieure à l'unité. Pour de tels systèmes, nous devons donc réécrire les relations précédentes sous la forme :

$\gamma_s = \frac{x_m}{x_s} \cdot \gamma_{so}$ et $\gamma_s \cdot x_s = \underline{a} = x_m \cdot \gamma_{so}$, l'activité du soluté étant mesurée par le produit du titre molaire des monomolécules x_m par leur coefficient d'activité $\gamma_m = \gamma_{so}$ qui demeure indépendant de la concentration, par définition, depuis la dilution infinie jusqu'à la saturation. Il en découle que l'activité atteinte à la saturation est plus petite que 1, égale au rapport de la pression de vapeur partielle du soluté dans la solution saturée ($p_{\text{sat.}}$) sur la pression de vapeur du soluté à l'état de corps pur (p°), à la température donnée.

$$\frac{p_{\text{sat.}}}{p^\circ} = \underline{a}_{\text{sat.}} < 1$$

Observons encore que lorsque la solubilité ne dépasse pas 0,02 en x_s , la relation $x_s \text{ sat.} \cdot \gamma_{so} = 1$ se vérifie souvent avec une bonne approximation, auquel cas on a :

$$\frac{\gamma_s \text{ sat.}}{x_m \text{ sat.}} = (\gamma_{so})^2$$

Dans tous les cas, la connaissance de $\underline{a}_{\text{sat.}}$ permet de calculer $\gamma_s \text{ sat.}$ et $x_m \text{ sat.}$

Lorsque seules les molécules de soluté sont considérées comme susceptibles d'association, comme c'est le cas des alcools et phénols dissous dans des solvants non polaires, il est plus commode d'utiliser comme système de référence la solution infiniment diluée de l'espèce solutée, dans le solvant considéré. On aura alors :

$$f_s = \frac{\gamma_s}{\gamma_{so}} = \frac{x_m}{x_s}$$

Pour l'espèce moléculaire solvante, le coefficient d'activité f_1 est alors constitué par le rapport x'_1 / x_1 ou x'_1 est le titre molaire effectif et x_1 le titre stoechiométrique des molécules du solvant dans le mélange, si bien que $f_s / f_1 = m_m / m_{s'}$ simplement.

Coefficient d'activité et propriétés spectroscopiques des solutions associées. - La vibration de valence du groupe hydroxyle OH donne généralement naissance à deux bandes distinctes, suivant que le OH appartient à

une monomolécule ou à un multimère associé. La fraction des molécules d'alcool ou de phénol qui se trouve à l'état de monomolécules peut alors être déterminée en mesurant l'intensité de la bande de vibration OH. Il en résulte que la formule $m_m/m_s = f_s/f_l$ peut être vérifiée en comparant les valeurs du rapport $m_m/m_s = \alpha$ déterminées spectroscopiquement à celles de f_s/f_l , obtenues par les méthodes thermodynamiques, dont celle du coefficient de partage, souvent combinée avec des mesures cryoscopiques ou de tension de vapeur du système.

La notion de solutions idéales associées que nous venons de développer constitue toutefois un cas limite auquel il convient d'apporter différentes corrections. D'abord celle due à la chaleur de mélange, qui comprend la chaleur de réaction propre à la formation ou à la dissociation des complexes associés; comme aussi l'enthalpie d'excès liée aux interactions qui ne conduisent pas à la formation de complexes d'association, celles entre les groupes OH du soluté et les groupes polarisables du solvant notamment. Il faut compter aussi avec la correction entropique provenant de la différence de dimension des complexes. Mais cette dernière correction n'influe heureusement pas sur la relation $f_s/f_l = m_m/m_s$, qui reste exacte, mais seulement sur la valeur de chaque coefficient d'activité pris isolément.

Mode d'association. - Il existe une différence frappante, on le sait, entre le comportement des acides carboxyliques et celui des alcools et des phénols. Dans le cas des acides, la valeur du quotient m_s/m_r , de la molarité stoechiométrique sur la molalité effective du soluté dans le mélange, atteint très rapidement une valeur de saturation située autour de 2. Dans le cas des alcools et des phénols en revanche, ce quotient continue à croître pour prendre des valeurs nettement plus élevées. D'autre part, la nature du solvant ainsi que la température exercent une influence beaucoup plus marquée dans le cas de composés à radical OH. Les auteurs ont alors tenté de différencier ces deux modes d'association en admettant que dans le cas des acides il n'existe qu'un seul type de complexes associés, les dimères notamment, tandis que dans le cas de composés hydroxylés, il existe une

grande variété de complexes dont la répartition dépend essentiellement de la concentration, à une température donnée.

Le présent travail a été conçu précisément en vue de contribuer à l'élucidation de ce problème particulier.

Solutions complexées. - Quant aux interactions entre le soluté et le solvant, tous les liquides organiques de basse constante diélectrique étaient considérés jusqu'à ces derniers temps comme inertes sans interaction chimique possible avec les radicaux polaires des composés amphiliques. Depuis, on s'est rendu compte que si les hydrocarbures saturés peuvent à la rigueur être considérés comme des matières suffisamment inertes pour que leur interaction avec des molécules polaires n'implique point de forces chimiques, en revanche, les hydrocarbures oléfiniques, acétyléniques, naphthaléniques et benzéniques possèdent des électrons pi (π) hautement polarisables qui peuvent entrer en liaison lâche avec des radicaux polaires électrophiliques pour former des complexes acide-base de Lewis.

La méthode la plus directe pour déterminer la présence d'un complexe acide-base est sans doute la spectroscopie ultraviolette. En effet, quand un complexe solvaté est formé, la distribution électronique autour du noyau est suffisamment perturbée pour produire un spectre d'absorption non additif dans l'ultraviolet pour l'espèce complexée, qui diffère sensiblement de celui correspondant à la somme des deux composants du complexe formé.

L'aptitude d'un hydrocarbure non saturé à transférer un électron est indiqué (inversement) par son potentiel d'ionisation, par sa basicité de Lewis ; en conséquence, la stabilité de complexation avec une molécule polaire va s'accroître dans la série benzénique avec le degré d'alcoylation comme le montrent les résultats optiques obtenus avec le nitroéthane, à 25° C.

	Potentiel d'ionisation e. v.	Constante d'équilibre litre/g/mole
Benzène	9,2	0,02

Toluène	8, 9	0,022
Mesitylène	8, 3	0,093

Il en va encore de même dans le cas d'une solution d'un composé hydroxylé dans le tétrachlorure de carbone apolaire, où les interactions OH ... CIC sont possibles ; ces interactions deviennent plus opérantes encore dans le chloroforme, par exemple.

D'autre part, la formation d'un complexe solvaté peut être détectée en examinant la chaleur de mélange entre molécules polaires et non polaires. Les forces d'interaction physiques, toujours présentes, donnent lieu à une chaleur de mélange endothermique (enthalpie positive), tandis que les forces chimiques donnent lieu à un effet exothermique (enthalpie négative). Si bien que la chaleur de mélange mesurée, somme algébrique des deux enthalpies de signe opposé, peut être négative ou positive suivant l'importance relative des contributions physique et chimique. Mais pour un même soluté polaire, le phénol en l'occurrence, la chaleur de mélange sera plus grande dans le cyclohexane (ou l'hexane) que dans le benzène.

La formation de complexes entre soluté et solvant peut également être détectée par des mesures volumétriques. Quand un complexe est formé entre deux ou plusieurs molécules, le volume occupé par le complexe est toujours plus petit que le volume additif des molécules constitutives à l'état non complexé. Cependant, les interactions physiques peuvent également affecter le volume de mélange, et cela de diverses manières. En nous tenant au mélange polaires - non polaires, les contributions physiques d'importance sont de deux sortes : la première, ordinairement prédominante, est due à la différence dans les densités d'énergie cohésive, qui apporte une contribution positive à l'excès de volume ; la deuxième contribution, d'importance généralement moindre, est proportionnelle aux compressibilités microscopiques, et exerce presque toujours une influence négative sur le volume de mélange. Les deux contributions physiques réunies sont telles que l'excès de volume est proportionnel au produit des fractions de volume. Les effets chimiques par contre sont proportionnels au produit des fractions molaires. Pour cette raison, la complexation peut être sou-

vent détectée par la forme qu'épouse la courbe de l'excès de volume en fonction de la concentration.

Remarquons encore que ces interactions chimiques étant toujours exothermiques, leur importance doit décroître en vertu de la loi de Chatelier, avec la température croissante. Pour se faire donc une idée des forces chimiques en présence, les expériences gagneraient à être effectuées en fonction de la température (point d'étude complètement laissé de côté dans ce travail).

Dans le présent travail, nous avons été amenés à simplifier considérablement les notions, en considérant tout solvant dans lequel le coefficient d'activité du soluté phénolique est à l'origine supérieur à l'unité comme solvant associant, pour ne tenir compte que des interactions soluté-soluté conduisant à l'auto-association, donc à la diminution du coefficient d'activité en fonction de la concentration (ou de l'activité) du soluté dans le mélange binaire. Il est pourtant patent que les réactions soluté-solvant tendraient, dans une certaine mesure, à modifier le coefficient d'activité dans le sens contraire en fonction de la concentration.

D'autre part, si l'auto-association du soluté peut être considérée comme nulle à la dilution infinie, sa complexation avec le solvant atteint alors le maximum de stabilité, au contraire. (Le coefficient d'activité du solvant demeure pourtant idéal, égal à 1, aussi longtemps que le nombre de molécules demeure excessivement petit). De surcroît, le solvant organique se trouve être saturé d'eau dans les conditions de nos mesures, ce qui rend possible l'hydratation (préférentielle) du soluté amphiphile au sein du solvant hydraté. Si bien qu'en définitive notre mesure du coefficient d'activité γ_{so} se rapporte à un état du soluté certes monomérique, mais néanmoins solvato ou hydraté.

Symétriquement, tout solvant dans lequel le coefficient d'activité du soluté phénolique montre au départ une valeur inférieure à l'unité (déviation négative à la loi de Raoult) est considéré comme complexant, l'accroissement de ce coefficient avec la concentration étant mis sur le compte de la désolvatation progressive du soluté, exclusivement.

déterminé par extrapolation à la concentration zéro ; on peut écrire :

$$\frac{\gamma_s}{\gamma_{so}} = \frac{\gamma_s}{\gamma_m} = \frac{x_m}{x_s} = f_s, \quad f_s \text{ désignant le coefficient d'activité}$$

relatif du soluté associable, dans le système de référence dissymétrique.

Quand le soluté cesse d'être idéalement associé, f_s correspond toujours au rapport γ_s / γ_{so} , mais ne désigne plus le rapport γ_s / γ_m .

Pour cette raison, l'état de référence admis dans ce travail pour les solutés phénoliques, qui cessent tôt d'être idéalement associés, sera constitué par la solution suffisamment diluée vérifiant la relation $x_m \cdot \gamma_{so} = a$.

Notre choix des solutés phénoliques comme principal objet d'investigation se rattache à la publication mémorable de NERNST de 1891 (35) où l'auteur a été conduit à formuler une nouvelle constante de partage applicable aux solutés formant des dimères dans le solvant organique tout en conservant leur forme de monomère dans l'eau :

$$\overline{V}_s / C_e = \text{Constante.}$$

Divers raffinements, sur lesquels nous aurons encore l'occasion de revenir, ont été apportés par la suite à cette première formulation approchée, pour tenir compte de la présence simultanée de monomères et de dimères dans le solvant organique, en proportion régie par la constante d'association correspondante. Quoiqu'il en soit, les vues de Nernst se trouvent être amplement vérifiées par l'expérience en ce qui concerne les acides monocarboxyliques, formant des dimères à l'état même de vapeur.

Mais il en va tout autrement dans le cas de composés organiques hydroxylés (dont le phénol) auxquels la théorie de la multimérisation idéale, régie par des constantes d'équilibre immuables, ne s'applique guère.

Et de ce fait, il nous est apparu opportun d'entreprendre l'étude systématique du comportement des composés phénoliques dans différents solvants organiques de polarité et de polarisabilité variable, dans l'espoir de mieux saisir les mécanismes d'association à la base des divergences observées entre ces deux classes de composés associables, par liaisons hydrogène.

Le mécanisme présidant à l'auto-association d'un soluté phénolique ou alcoolique dans les solvants dits associants va nous apparaître comme étant d'un type autotrope en ce sens que le degré moyen de multimérisation augmente sans cesse à la faveur de la concentration stoechiométrique totale du phénol dans le mélange.

Une formulation nouvelle et très simple en découlera en ce qui concerne la variation du coefficient d'activité thermodynamique en fonction du titre molaire du soluté dans le mélange, formulation susceptible de remplacer avantageusement les diverses formules tentées à ce jour, dans ce domaine, par les auteurs spectroscopiques en particulier.

Dans ce domaine de concentration moyenne, la différence entre le mécanisme d'association idéale et le mécanisme d'association autotrope s'exprimera algébriquement pour l'essentiel, par le fait que, dans le premier cas, l'excès de solubilité (de concentration) dû aux multimères demeure en équilibre avec les monomères et doit être rapporté à la solubilité invariable x_m des monomères, cet excès relatif étant proportion-

nel à l'activité : $\frac{x_s - x_m}{x_m} = \text{Cte } \underline{a}$; tandis que, dans le deuxième cas,

l'excès de concentration doit être rapporté à la fraction molaire stoechiométrique x_s pour satisfaire à la proportionalité avec l'activité :

$$\frac{x_s - x_m}{x_s} = \text{Cte } \underline{a}$$

Le phénomène est dit autotrope, étant donné que c'est l'accroissement même de la concentration du soluté qui provoque dans la solution l'accroissement de solubilité propre.

Enfin, quant aux valeurs absolues de γ_{so} des solutés phénoliques dans les différents solvants étudiés, elles relèvent de la théorie des solutions non régulières, dont l'analyse sortirait du cadre de ce travail. Un parallélisme à toutefois été tenté entre les valeurs de γ_{so} du phénol et les paramètres de solubilité de Hildebrand, connues des solvants organiques.

P_m	: coefficient de partage m_s/m_e , dit molal.
P'_m	: coefficient de partage corrigé m_s/m'_e .
P_{om}	: valeur de P_m extrapolée à la dilution infinie.
P_x	: coefficient de partage x_s/x_e , dit thermodynamique.
P'_x	: coefficient de partage corrigé x_s/x'_e .
P_{ox}	: valeur de P_x extrapolée à la dilution infinie.
x	: fraction molaire stoechiométrique du soluté dans la phase aqueuse (x_e) ou organique (x_s)
$x'_e = x_e \cdot f_e$	: fraction molaire corrigée du soluté dans la phase aqueuse.
x_m	: fraction molaire du soluté monomérique dans la phase organique.

PARTIE TECHNIQUE

-:-:-:-:-:-:-:-:-

Rappelons d'abord que les coefficients d'activité thermodynamiques des solutés étudiés dans les différents solvants organiques sont obtenus au moyen de la technique du coefficient de partage.

Tout notre travail consistait alors à obtenir des isothermes de partage entre l'eau et les solvants organiques, tracés donnant l'évolution à température constante (25°C) de la concentration atteinte à l'équilibre dans la phase non aqueuse en fonction de celle dans la phase aqueuse. Il s'agissait donc, après avoir mis le soluté en présence des deux phases immiscibles, de déterminer sa concentration dans chacune des phases à l'équilibre de partage suivant le mode opératoire qui suit.

Dans des récipients bouchés émeri (tubes ou flacons de 40 à 250 ml de capacité, suivant le volume total de liquide mis en oeuvre), la phase aqueuse est préparée en pesant d'abord des quantités variables d'une même solution, de phénol par exemple, de titre connu, puis des quantités d'eau complémentaires nécessaires pour réaliser les concentrations phénoliques désirées. Nous avons préféré ce mode opératoire à celui qui consisterait à introduire un même volume de solution phénolique de concentration variable, pour pouvoir se contenter d'un seul dosage initial portant sur la même solution aqueuse étalon avant sa dilution dans le tube d'expérience; l'avantage est double : une plus grande rapidité et une meilleure reproductibilité des résultats, l'erreur commise sur la pesée étant inférieure à celle inhérente au dosage volumétrique.

Le liquide organique, lavé plusieurs fois à l'eau au préalable est ensuite introduit et pesé. Les récipients d'expérience, bouchés herméti-

quement, sont ensuite soumis à une agitation énergique à la température ambiante (20-22° C) durant une heure, temps plus que suffisant pour réaliser l'équilibre de partage, puis laissés au thermostat à 25°C durant 16 heures au minimum ; ce temps d'attente, choisi pour des raisons de commodité expérimentale, s'est avéré suffisant pour assurer l'équilibre à la température du thermostat, parfois de plusieurs degrés supérieure à celle à laquelle se fait l'agitation, tout en assurant la séparation des phases en présence.

Dans le cas des huiles végétales, celle de ricin en particulier, leur viscosité nous a amenés à prolonger le temps d'agitation jusqu'à quatre heures pour mieux assurer l'émulsion complète du mélange, la séparation des phases nécessitant ici une centrifugation du 15mn avant la mise au thermostat ; pour cette raison, les récipients d'expérience ont été dans ce cas des tubes centrifugeurs fermés par des bouchons d'aluminium vissés munis intérieurement d'une mince rondelle de caoutchouc destinée à assurer l'étanchéité, mais qui n'absorbe pas de phénol en quantité appréciable.

La concentration d'équilibre du phénol dans la phase aqueuse est déterminée par dosage bromométrique, dont on trouvera plus loin la description, effectué soit sur le surnageant de décantation (ou de centrifugation) lorsque la phase aqueuse est la plus légère, soit lorsque celle-ci est la plus lourde, après avoir prélevé la phase organique surnageante par aspiration. Pour chaque système de partage un essai à blanc (sans phénol) est effectué pour vérifier l'absence dans la phase aqueuse de substance consommant du brome, provenant de la phase organique, comme c'est le cas avec les huiles végétales, utilisées sans lavage préalable, qui abandonnent à l'eau une faible quantité de substances consommatrices de brome.

La concentration phénolique de la phase organique a été ensuite déterminée par différence entre la quantité de phénol mise en oeuvre et celle demeurant dans la phase aqueuse après équilibre. Le mode de cal-

cul est le suivant : soit Q le poids de phénol en mg introduit avec E g d'eau et C_e la concentration finale d'équilibre de la phase aqueuse en mg de phénol par g d'eau ; le produit $E \cdot C_e$ donne la quantité de phénol restant dans la phase aqueuse et la différence $Q - E \cdot C_e$, rapportée au poids de solvant S mis en oeuvre, donne la concentration phénolique dans la phase organique en mg de phénol par g de solvant (saturé d'eau en absence de phénol) :

$$C_s = \frac{Q - E \cdot C_e}{S} .$$

L'erreur commise sur les deux dosages initial et final se soustrait algébriquement et porte de façon absolue sur la différence : le calcul montre que si l'on utilise une solution initiale saturée en phénol, (environ 9% à 25°C), par exemple, la concentration finale C_e ne devrait par être supérieure aux deux tiers de la concentration initiale ($C_i = Q/E$) pour que C_s puisse être déterminée avec une erreur d'ordre de 1%, alors même que chacune de ces deux concentrations sont dosées avec une précision de ± 2 p 1000.

D'autre part, la constance de E et de S au cours de l'expérience ne peut être assurée qu'à la double condition que l'eau et le solvant soient saturés l'un par l'autre avant la mise en expérience, et qu'il n'y ait pas de modification dans la miscibilité partielle des deux phases liquides en présence de phénol en proportion variable. Or, si les solvants organiques ont toujours été saturés d'eau au départ (sauf les huiles), il n'en a pas été de même de la phase aqueuse, l'utilisation d'eau saturée de solvant s'étant révélée difficilement praticable par suite d'une démixion observée avec des solutions phénoliques quelque peu concentrées. Une certaine quantité de solvant pénètre de ce fait dans la phase aqueuse au cours de l'agitation, susceptible de modifier la valeur de S , donc aussi celle de C_s ; mais la faible solubilité des solvants utilisés dans l'eau, encore réduite en présence du phénol, rend négligeable l'erreur faite sur C_s , sauf dans le cas du chloroforme dont la solubilité dans l'eau a été prise en considération (en absence du phénol) pour le calcul de S .

Par contre, la solubilité de l'eau dans les solvants organiques aug-

mente de façon appréciable avec la concentration phénolique (1, 20), la valeur de E déterminée avant la réalisation de l'équilibre devenant de ce fait supérieure à sa réelle valeur finale dans la phase aqueuse. Faute de données nous permettant d'effectuer les corrections nécessaires, les valeurs de C_s calculées à l'aide de E demeurent alors inférieures à leurs valeurs réelles, l'importance de l'erreur commise dépendant à la fois de la concentration phénolique et des proportions respectives des deux phases en présence.

Pour pouvoir explorer un domaine de concentrations supérieur à celui permis par la méthode décrite dite indirecte, nous avons dans quelques cas effectué le dosage du soluté directement dans la phase organique; une partie aliquote en est alors prélevée et extraite par une quantité d'eau suffisante pour que la concentration en soluté y devienne négligeable, le dosage se faisant finalement sur la nouvelle phase aqueuse ainsi obtenue. Outre la meilleure reproductibilité de C_s dans la zone des C_e élevées, cette méthode est particulièrement adaptée quand le coefficient de partage solvant-eau est faible; dans ce cas, en effet, la méthode indirecte demanderait l'utilisation de très grandes quantités de phase organique par rapport à la phase aqueuse pour atteindre une précision suffisante.

En revanche la méthode directe présente quelques difficultés dues à la volatilité du solvant, rendant délicate la pesée de l'échantillon; de plus, lorsque le coefficient de partage solvant-eau est élevé, elle nécessite, soit plusieurs extractions aqueuses successives dont la multiplicité risque de diminuer la précision du résultat final, soit une seule extraction mais par un volume d'eau important dans lequel la concentration en phénol risque d'être trop faible pour permettre un dosage précis.

Aussi en dehors des limites d'opportunité signalées, nous avons en général préféré la méthode indirecte, plus rapide de surcroît.

- SOLVANTS ET SOLUTES UTILISES -

Solutés : Phénol, Merck, m-Crésol, pur Prolabo, p-Ethylphénol, Fluka pract, redistillés fraîchement ; Acide acétique, RP.

Solvants organiques : Hexane, Prolabo, Cyclohexane, pur Prolabo, Tétrachlorure de carbone, pur Prolabo, Chloroforme, RP, Benzène, pur Prolabo, Xylène RP, Alcool isoamylique, pur Prolabo redistillé, Huile de ricin, pure vierge, Huile d'arachide, Lesieur du commerce

- DOSAGE BROMOMETRIQUE DES PHENOLS -

Nous avons employé la méthode classique de KOPPESCHAAR (24) reposant sur la capacité qu'a le phénol de former avec le brome un dérivé tribromé (en position ortho et para par rapport au groupement OH), en utilisant comme agent de bromuration un mélange bromate-bromure, le brome étant libéré dans le mélange réactionnel par acidification. En opérant avec un excès de brome et en ajoutant à la fin de la réaction de l'iodure de K, on dose finalement l'excès d'iode par l'hyposulfite.

Ce dosage est applicable aux dérivés de substitution du phénol dans la mesure où les positions ortho et para restent disponibles et où les groupements aliphatiques de substitution n'exercent pas d'influence perturbatrice en déterminant une surbromuration du composé benzénique.

En ce qui concerne le phénol lui-même, le dosage ne présente pas de difficulté particulière, demandant simplement quelques précautions pour éviter ou tout au moins rendre reproductible l'évaporation du brome durant le temps d'attente nécessaire à la complète bromuration. Dans ce but, on utilise des récipients bouchés émeri, tout en respectant rigoureusement les conditions expérimentales choisies, notamment le temps d'attente, le volume réactionnel et sa concentration en bromure, ainsi que la grandeur de l'excès en brome dans la mesure du possible. Nous avons préféré ne pas ajouter d'alcool pour dissoudre le dérivé bromé, comme cela

a été préconisé par plusieurs auteurs dont FRANCIS et HILL (11) étant données nos conditions de dilution plus grande et les inconvénients occasionnés par la présence d'alcool pour l'observation de la fin du virage dans le titrage de l'iode par l'hyposulfite N/100 en présence d'empois d'amidon ; d'autre part, l'éthanol semble consommer du brome et cela en proportion variable suivant l'excès en brome présent dans le milieu.

Notre mode opératoire a été finalement fixé comme suit :

Dans des erlenmeyers de 50 ml bouchés émeri, on introduit successivement :

- 5 ml de solution phénolique contenant entre 0,2 et 0,5 mg de phénol.
- 2 ml de BrO_3K N/50
- 1 ml de BrK à 33 % (p/v)
- 3 ml d' HCl 1,2N.

Après avoir bouché les récipients et homogénéisé doucement le mélange on observe 5 mn d'attente, puis on ajoute 1 ml de IK à 10 % (p/v); après avoir de nouveau homogénéisé le mélange on titre l'excès d'iode par $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ N/100 en ajoutant un peu avant la décoloration complète deux gouttes d'empois d'amidon à 1 %.

Un dosage à blanc du bromate est effectué au préalable dans les mêmes conditions opératoires, en remplaçant les 5 ml de solution phénolique par 5 ml d'eau ; la différence entre les volumes d'hyposulfite versés en absence et en présence de phénol donne la consommation en brome à partir de laquelle on calcule la quantité de phénol de la prise d'essai : 1 ml d'hyposulfite N/100 correspond à 0,1566 mg de phénol, coefficient stoechiométrique se rapportant à la réaction :



et que nous avons pu vérifier par la chronométrie du phénol en milieu de 50 % d'acide sulfurique en volume.

L'écart entre deux tirages d'une même solution ne dépasse généralement pas 0,005 ml d'hyposulfite N/100 ; en opérant alors avec une solution à 0,1 p. 1.000 la précision est encore de ± 1 p. 1.000.

Nous avons utilisé ce même dosage bromométrique pour le m-crésol, le p-éthylphénol (et le thymol).

Le m-crésol donne comme le phénol un dérivé tribromé et a pu être dosé suivant le même mode opératoire. Le coefficient théorique indique 0,18 mg par ml d'hyposulfite N/100 consommé, mais la comparaison avec le dosage chromométrique a dégagé un coefficient légèrement inférieur (de 1,5%), fait qui avait déjà été observé par RUDERMAN (41); cela provient vraisemblablement de la précipitation du dérivé bromé du crésol plus importante qu'avec les autres phénols, et cela sous forme non encore complètement bromée, comme l'ont envisagé FRANCIS et HILL (12). pour cette raison les auteurs ajoutaient de l'alcool au mélange réactionnel, mais, comme dans le cas du phénol, nous avons préféré éviter l'emploi de l'éthanol, les inconvénients nous paraissant l'emporter sur les avantages.

Le p-éthylphénol donne un dérivé dibromé de par la position de son groupement de substitution ; son dosage par la méthode de Koppeschaar est assez délicat par suite de phénomènes de surbromuration qui dépendent beaucoup des conditions opératoires. Certains auteurs tel SPRUNG (45) arrivent à des résultats satisfaisants avec certains dérivés substitués en ortho et para en opérant à froid avec un temps de contact juste suffisant pour que la réaction soit complète. D'autres auteurs conseillent simplement d'opérer le plus rapidement possible avec le minimum d'excès en brome. D'autres encore préconisent le dosage direct par apparition du brome liquide (46) mais cette méthode est peu précise en solution diluée. MLODECKA (32) propose alors de verser la solution de bromate-bromure dans la solution phénolique acidifiée jusqu'à l'apparition de la coloration propre du brome, puis d'en ajouter encore une faible quantité constante pour pouvoir effectuer le dosage en retour.

Nous inspirant de la même idée, il nous a paru plus sûr et finalement plus rapide d'effectuer le dosage en deux étapes, un dosage préalable nous donnant la quantité approximative de bromate nécessaire pour

utiliser un minimum d'excès, compris entre 0,2 et 0,4 ml de bromate N/100 dans le dosage définitif. Ce procédé nous a fourni le coefficient théorique pour une durée de réaction de 3,5 mn à la température ambiante de 20 ° C environ.

Dans le cas du thymol, qui contient un groupement isopropyl en position ortho, nous n'avons observé de surbromuration que lorsque le dosage s'effectue avec un temps de réaction supérieur à celui nécessaire (2mn) . Ce fait avait déjà été signalé par SPRUNG (45), qui faisait remarquer qu'en général la présence de groupement aliphatiques secondaires ou tertiaires ne provoque pas autant de surbromuration des composés phénoliques que ne le font les groupement primaires .

Le tableau ci-dessous résume les principales conditions de dosage établies pour les quatre phénols envisagés, ainsi que les coefficients de conversion correspondants :

	Durée de bromuration	Excès de bromate N/100 toléré	1ml de bromate N/100 consommé correspond à
PHENOL	5 mn	0,2 à 4 ml	0,1566 mg
m-CRESOL	5 "	0,2 à 4 "	0,1800 "
p-ETHYLPHENOL	3,5	0,2 à 0,4	0,3050 "
THYMOL	2 "	0,2 à 4 "	0,3750 "

COEFFICIENT D'ACTIVITE DANS L'EAU DES PHENOLS

ET DE L'ACIDE ACETIQUE

[illegible]

- PHENOLS -

La plupart des auteurs qui ont étudié le partage du phénol dans les systèmes Solvants organiques-Eau ont supposé idéal par rapport à la loi de Henry le comportement du phénol dans l'eau, se basant à la fois sur sa solubilité aqueuse limitée et sur l'importance beaucoup plus considérable des phénomènes d'association dans les solvants non polaires. PHILBRICK (37), à la suite des résultats cryoscopiques de ENDO (10), admet notamment que l'on peut négliger les écarts à la loi de Raoult jusqu'à une concentration phénolique de 0,2 molaire.

Ces approximations ne peuvent plus être maintenues dans le cadre de notre travail dans lequel nous avons voulu étendre le plus possible la zone de concentrations explorée. D'autre part, on conçoit que, même faible, la variation du coefficient d'activité du phénol dans l'eau n'est plus négligeable dans un système de partage tel que hexane-eau pour lequel la variation du coefficient de partage est elle-même peu importante.

Aussi, avant d'aborder l'étude des résultats de partage, il nous a paru indispensable de connaître l'évolution en fonction de la concentration du coefficient d'activité du phénol dans l'eau. Nous avons pour cela recherché en premier lieu les données existant dans la littérature qui sont de deux sortes : celles obtenues à partir de mesures de pression de vapeur et celles obtenues à partir de mesures cryoscopiques.

La mesure de la pression de vapeur du phénol au dessus de solutions aqueuses est certainement la méthode la plus valable pour connaître

son coefficient d'activité ; soit p la pression partielle correspondant à la fraction molaire x_e du phénol et p° la pression de vapeur du phénol à l'état solide à la température de l'expérience, le rapport $\frac{p}{p^\circ \cdot x_e} = \gamma_e$ coefficient d'activité thermodynamique du phénol à la concentration mesurée.

De telles mesures ont été effectuées par plusieurs auteurs mais pour des températures correspondant au point de fusion du phénol, soit $44^\circ 4$ (48) et pour des températures supérieures à celle de la miscibilité complète du mélange, soient $56^\circ 3$, 75° et 90° (14).

A 25°C , température choisie dans nos expériences, la très faible tension de vapeur du phénol solide (0,33 mm de Hg) rend toutefois très malaisée une telle expérimentation directe. Cependant, MARKUZIN (30) a pu effectuer à 15°C des mesures de pressions partielles du phénol et de l'eau pour deux concentrations phénoliques, 0,004 et 0,016 en x_e , la dernière concentration correspond sensiblement à la saturation de l'eau en phénol à cette température. Le tableau ci-dessous rapporte les données de l'auteur à partir desquelles nous avons calculé le coefficient d'activité γ_e .

x_e	p (mm Hg) du phénol	$\underline{a} = p/p^\circ$	$\gamma_e = \frac{p}{p^\circ \cdot x_e}$
0,004	0,037	0,264	66
0,016	0,065	0,464	29
1,00	0,14 (p°)	1,00	1

(phénol solide)

On voit qu'entre les deux concentrations choisies le coefficient d'activité diminue de façon considérable et ces seules données peuvent servir d'indication pour le sens et l'importance de la variation qui ne saurait être négligée dans nos expériences.

Une autre méthode consiste à mesurer la baisse de la pression de vapeur du solvant occasionnée par la dissolution du phénol, en négligeant complètement la pression partielle, toujours très faible, du phénol dans la phase vapeur. Cette méthode, applicable aux solvants organiques volatils, tels que le tétrachlorure de carbone ou le benzène, l'est beaucoup moins dans le cas de l'eau, insuffisamment volatile aux températures ambiantes.

Enfin, c'est à partir de résultats de cryoscopie, obtenus sur des solutions aqueuses de phénol, que GOARD et RIDEAL (13) en utilisant les données de PEDDLE et TURNER (36), et JONES et BURY (21) en utilisant leurs données propres, ont calculé le coefficient d'activité du phénol dans l'eau, en système dissymétrique de référence ($f_e = \gamma_e / \gamma_{eo}$) en ayant recours à la méthode d'intégration de LEWIS et RANDAL (28). Leurs résultats, tout à fait comparables entre eux, montrent que f_e diminue continuellement et de façon très sensible dès la plus faible concentration étudiée de 0,07 molale. A partir des données de f_e de JONES et BURY (tableau 1), nous avons tracé la courbe de variation en fonction de m_e , puis celle en fonction de x_e (fig. 1) : dans les deux cas la diminution de f_e se fait linéairement avec la concentration dans toute la zone étudiée, ce qui nous a permis de calculer f_e pour chaque valeur de m_e ou de x_e à l'aide des formules :

$$f_e = 1 - 0,381 m_e$$

$$f_e = 1 - 21,4 x_e$$

TABLEAU 1

- Coefficient d'activité du phénol dans l'eau d'après les données de
JONES et BURY (21)

m_e	x_e (*)	f_e
0,1422	0,00255	0,948
0,2322	0,00417	0,915
0,3065	0,00549	0,886
0,3696	0,00661	0,858
0,4603	0,00822	0,825
0,5133	0,00916	0,804
0,5386	0,00961	0,797
0,6213	0,01107	0,764
0,6903	0,01228	0,737
0,7803	0,01386	0,702

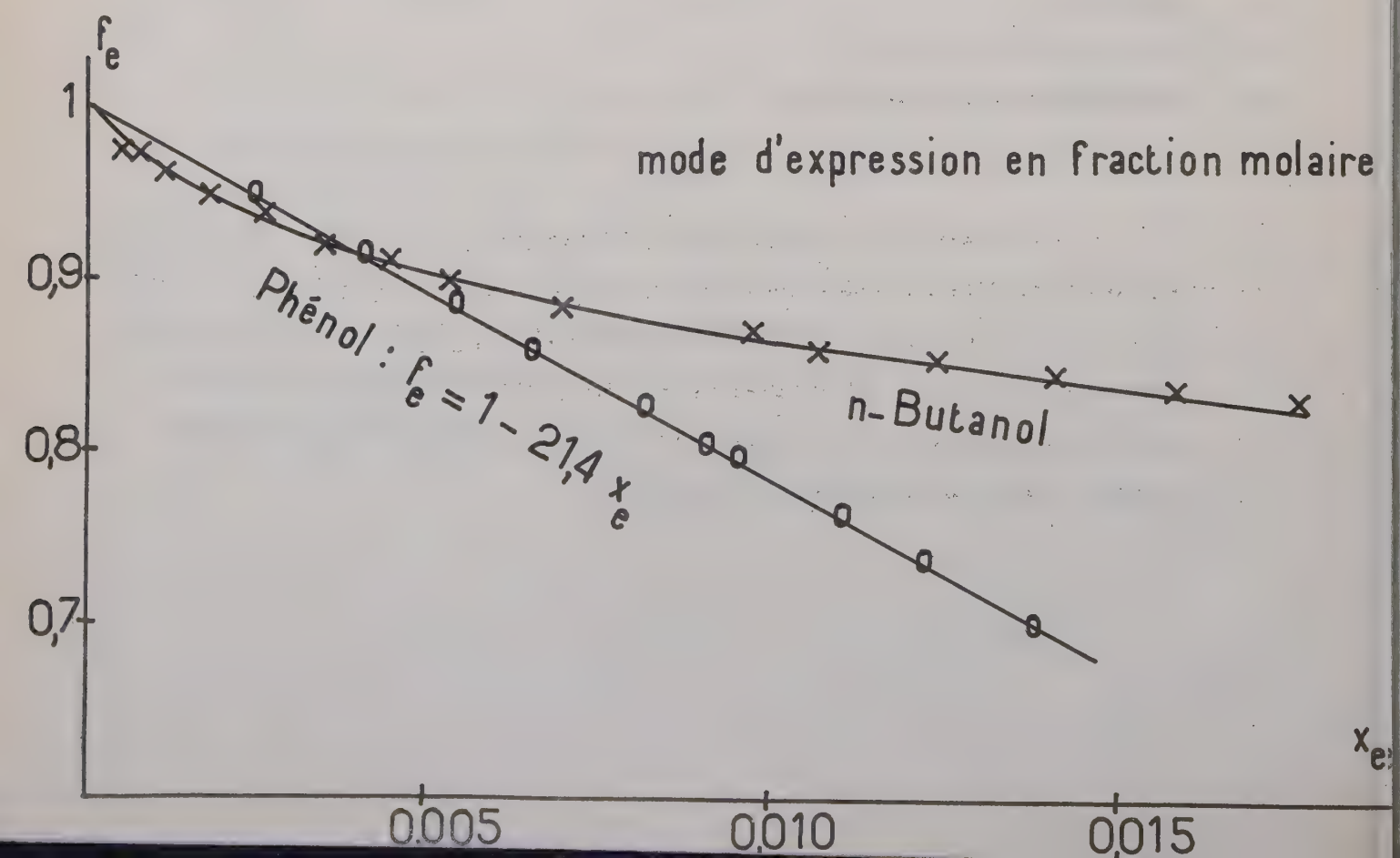
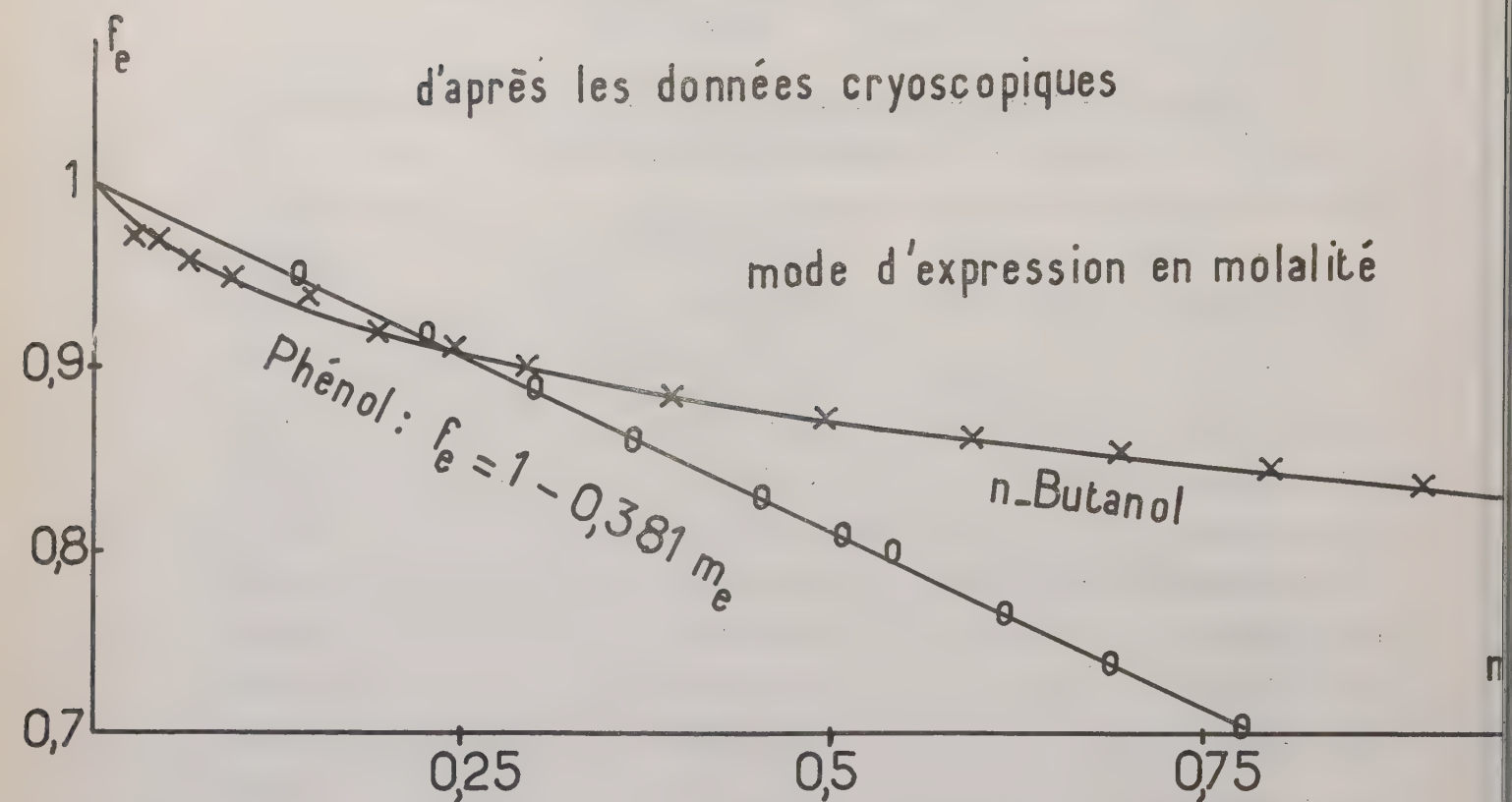
(*) calculée par nos soins.

La figure 1 fait encore état de la variation de f_e du n-butanol dont la solubilité dans l'eau est de même ordre de grandeur que celle du phénol, courbe tracée par HARKINS et WAMPLER (16) d'après leurs résultats cryoscopiques, en employant la même méthode d'intégration. On voit que contrairement à celle du phénol, la variation de f_e du butanol normal n'est pas constamment linéaire.

Coefficient d'activité du PHENOL

et du n-BUTANOL dans l'EAU

d'après les données cryoscopiques



En conclusion, le sens de variation du coefficient d'activité du phénol dans l'eau obtenu à partir de mesures cryoscopiques est en accord avec les quelques mesures de pression de vapeur effectuées par Markuzin, seule l'importance de la variation semble moindre en cryoscopie. La même concordance, notons le, se retrouve avec le butanol normal de pression de vapeur beaucoup plus élevée que celle du phénol, et dont le coefficient d'activité dans l'eau a pu être déterminé par la mesure des pressions partielles des solutions par BUTLER et coll. (4).

Essai de détermination de f_e par la méthode du coefficient de partage. -

Les données de cryoscopie présentent plusieurs inconvénients. En premier lieu, elles sont obtenues à une température variable. D'autre part, le calcul par intégration du coefficient d'activité du phénol à partir de celui de l'eau fournit des résultats peu précis surtout dans le domaine des faibles concentrations.

Nous avons alors cherché à utiliser des données de coefficient de partage P et P_0 , en posant $f_e = \frac{P}{P_0} f_s$. Il s'agissait donc de trouver un solvant pour lequel on connaît f_s . Tel est notamment le cas du tétrachlorure de carbone, solvant dans lequel plusieurs chercheurs d'un même laboratoire ont successivement déterminé le coefficient d'activité du phénol par des mesures de pressions de vapeur partielles ou totales des mélanges.

- D. BONO (2) à 20° C, puis P. DELVALLE (9) à plusieurs températures dont 25°C, utilisant la méthode statique, ont mesuré la baisse de pression totale des solutions, provoquée sous l'effet de la dissolution du phénol dans le CCl_4 . Ils ont ainsi été à même de calculer le coefficient d'activité du tétrachlorure pour les différentes concentrations, puis celui du phénol par la relation de DUHEIM-MARGULES. Ce calcul qui implique une intégration graphique, donne des résultats assez peu précis comme nous l'avons souligné à propos de la cryoscopie.

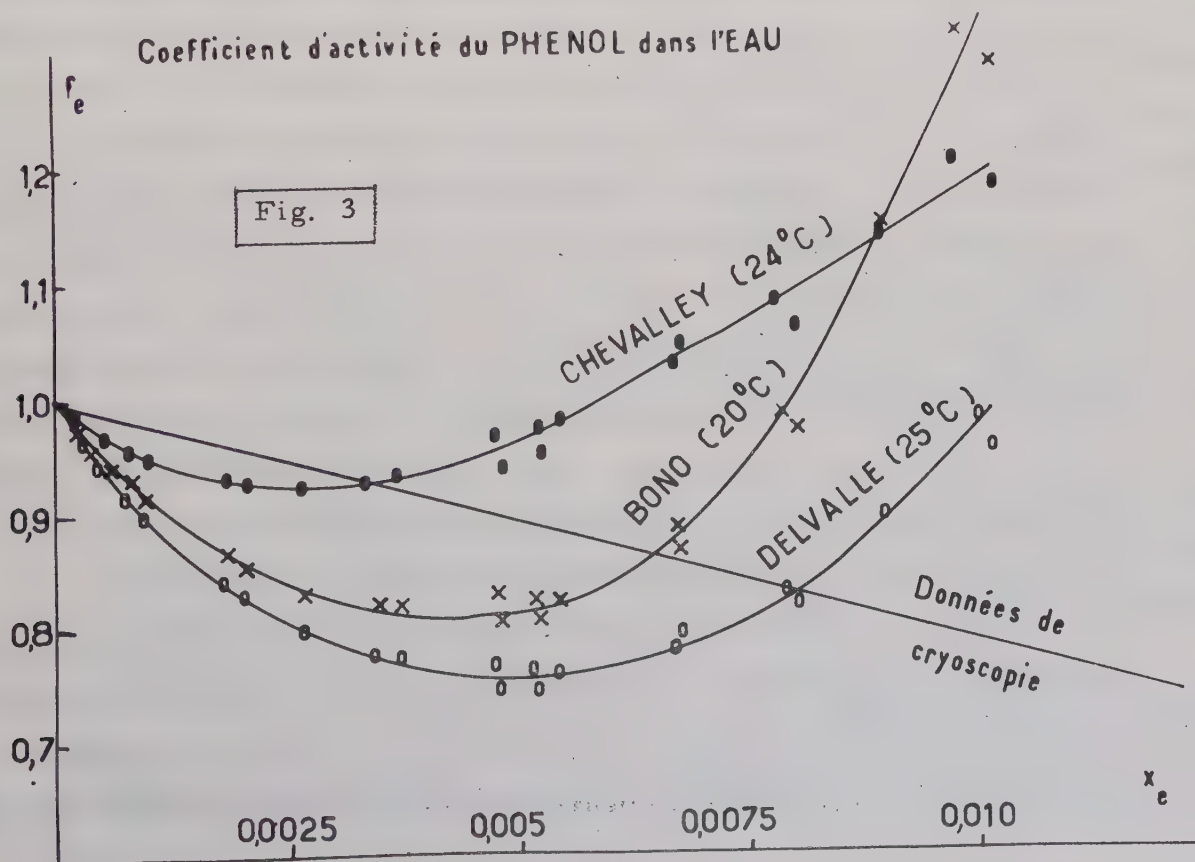
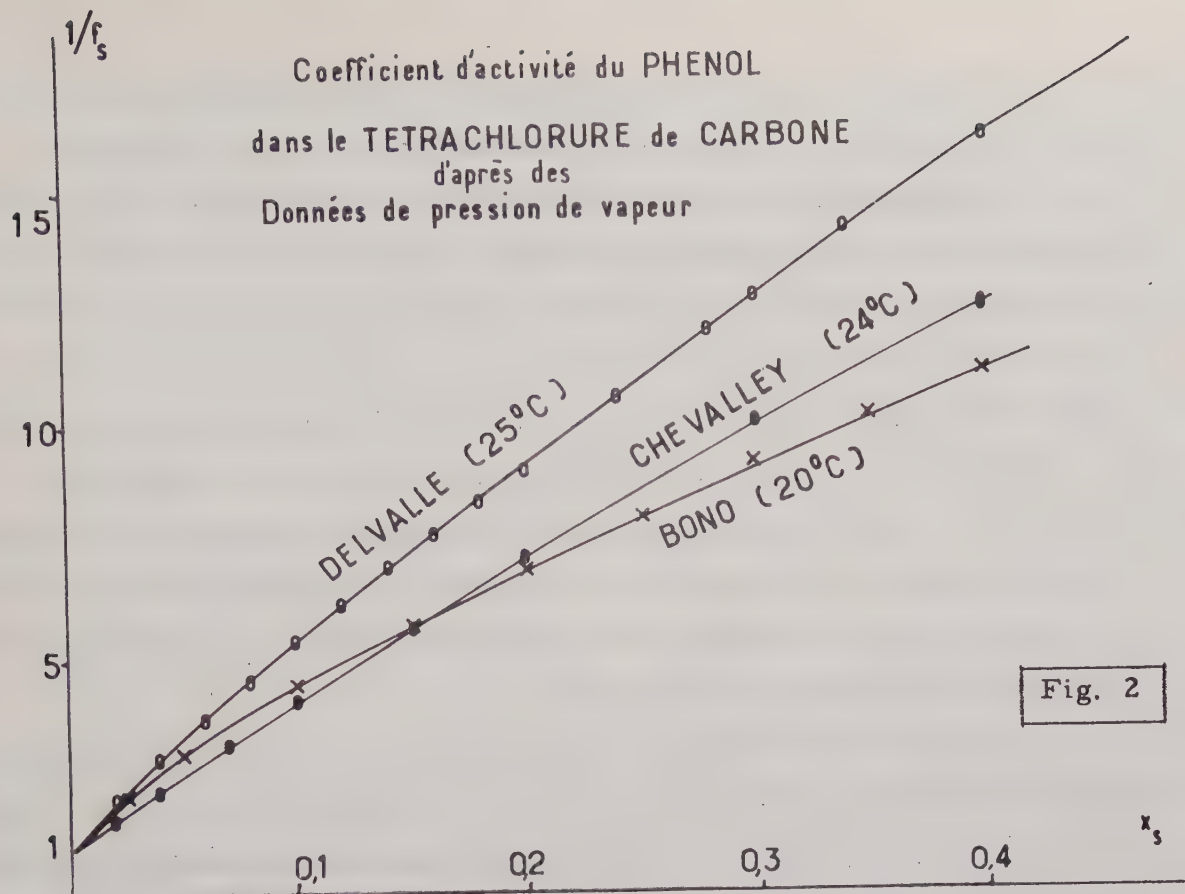
Mme P. DELVALLE en a cependant montré la validité en comparant les résultats ainsi obtenus avec ceux calculés à l'aide de formules établies pour certains types d'association simples et qui, selon cet auteur, peuvent s'appliquer aux solutions du phénol dans le CCl_4 .

- J. CHEVALLEY (5), utilisant la méthode dynamique a pu mesurer directement les pressions partielles du phénol au-dessus de solutions phénoliques dans le tétrachlorure de carbone à plusieurs températures dont 24°C , donnant le coefficient d'activité thermodynamique γ_s du phénol pour les différentes concentrations étudiées, permettant l'extrapolation à la dilution infinie. Nous avons pu alors calculer les valeurs de f_s par $f_s = \gamma_s / \gamma_{so}$.

TABLEAU 2

Coefficient d'activité du phénol dans le tétrachlorure de carbone d'après les données de pression de vapeur. -

<u>Données de D. BONO à 20°C</u>			<u>Données de P. DELVALLE à 25°C</u>		
x_s	f_s	$1/f_s$	x_s	f_s	$1/f_s$
0,025	0,463	2,16	0,02	0,479	2,09
0,05	0,325	3,08	0,04	0,333	3,00
0,10	0,223	4,48	0,06	0,259	3,86
0,15	0,173	5,78	0,08	0,214	4,67
0,20	0,142	7,03	0,10	0,182	5,49
0,25	0,123	8,13	0,12	0,160	6,25
0,30	0,107	9,345	0,14	0,142	7,04
0,35	0,097	10,31	0,16	0,129	7,75
0,40	0,089	11,23	0,18	0,118	8,47
<u>Données de J. CHEVALLEY à 24°C.</u>			0,20	0,109	9,17
x_s	γ_s	f_s	0,24	0,094	10,64
0,00	20	1,00	0,28	0,083	12,05
0,01	15,15	0,775	0,30	0,078	12,82
0,02	12,10	0,606	0,34	0,070	14,285
0,04	8,80	0,440	0,40	0,062	16,13
0,07	6,01	0,300	0,50	0,052	19,23
0,10	4,70	0,235	0,60	0,043	23,26
0,15	3,45	0,172			
0,20	2,75	0,1375			
0,30	1,97	0,0985			
0,40	1,59	0,0795			



Le tableau 2 rapporte les trois séries de résultats à partir desquels nous avons tracé les courbes de variation de $1/f_s$ (plutôt que f_s pour la commodité des comparaisons ultérieures) en fonction de x_s (fig. 2). Ayant déterminé l'isotherme de partage tétrachlorure de carbone-eau du phénol à 25°C, nous avons pu, par la formule indiquée plus haut calculer f_e pour chaque valeur expérimentale de f_s et tracer trois courbes de variation de f_e (fig. 3) en fonction de x_e correspondant chacune à une série de résultats de f_s (fig. 3). Bien qu'assez différentes dans leur détail, les trois courbes ont cependant une allure semblable, présentant un minimum pour une valeur de x_e comprise entre 0,0025 et 0,005, au delà de laquelle f_e augmente avec la concentration contrairement à ce que l'on observe en utilisant les résultats de cryoscopie.

Devant cette divergence, rappelons que le mode de détermination de f_e à l'aide de données de coefficient de partage ne saurait être valable que dans la mesure où les coefficients d'activité du phénol dans les deux phases en équilibre de partage sont identiques à ceux que l'on déterminerait séparément dans l'eau et le solvant pour les mêmes concentrations. L'immiscibilité du système tétrachlorure de carbone - eau n'étant pas parfaite, on conçoit que la présence d'eau dans le solvant et de solvant dans l'eau puisse modifier la solubilité du phénol et par la suite la valeur des coefficients d'activité thermodynamiques. Cependant, si cette modification était indépendante de la concentration phénolique, elle ne devrait pas influencer sur les coefficients d'activité relatifs calculés par rapport à la dilution infinie. La divergence entre les résultats de f_e dans l'eau seule (cryoscopie) et dans l'eau saturée de CCl_4 (coefficient de partage) peut donc s'expliquer par la modification du degré de miscibilité des deux phases en présence de phénol en concentration variable.

En ce qui concerne la phase aqueuse, nous ne possédons pas de données concernant l'influence du phénol sur l'hydrosolubilité du tétrachlorure de carbone, mais il est plausible de la supposer analogue à celle sur l'hydrosolubilité du benzène déterminée par HORIBA (20), qui

reste constante, égale à 0,21 % jusqu'à une concentration phénolique demi-saturante en phénol, au-delà de laquelle elle diminue jusqu'à s'annuler à la concentration saturante. Or, la solubilité du tétrachlorure de carbone dans l'eau étant trois fois plus faible que celle du benzène, il semble peu raisonnable d'incriminer la phase aqueuse dans la divergence discutée.

En revanche, comme l'ont montré récemment BADGER et GREENOUGH (1), la solubilité de l'eau dans le tétrachlorure de carbone augmente considérablement avec la concentration phénolique, entraînant un accroissement du pouvoir associant du CCl_4 vis-à-vis du phénol et par conséquent une solubilité accrue du phénol, dans le tétrachlorure de carbone hydraté par rapport au tétrachlorure anhydre.

C'est à ce dernier fait que nous attribuons la divergence signalée. C'est à dire que les valeurs de f_e obtenues sur le CCl_4 anhydre en partant de données de pression de vapeur sont supérieures à celles obtenues par les expériences de partage, dans le solvant hydraté, d'où les valeurs trop élevées trouvées pour f_e par la formule : $f_e = \frac{P}{P_o} = f_s$

Cette hydratation croissante du solvant organique avec la concentration phénolique n'est pas particulière au tétrachlorure de carbone. HORIBA (20) l'avait mise en évidence pour le benzène, et il est vraisemblable qu'elle a lieu avec tous les solvants étudiés par nous.

En conclusion, les coefficients d'activité du phénol dans l'eau seront mieux calculés, malgré les restrictions faites relatives à la température et à l'intégration graphique, à partir des résultats de cryoscopie de JONES et BURY (21).

Les coefficients d'activité thermodynamiques du phénol à la dilution infinie, γ_{so} dans chacun des solvants étudiés, sont calculés à l'aide de nos résultats d'extrapolation des coefficients de partage P_{ox} par la relation $\gamma_{so} = \gamma_{eo} / P_{ox}$ nécessitant la connaissance de γ_{eo} .

Celle-ci peut être approchée, suivant BUTLER (4), par l'inverse de la fraction molaire x_e de saturation du soluté dans l'eau : $\gamma_{eo} = 1/x_e \text{ sat.}$

Dans le cas du butanol normal, d'hydrosolubilité comparable à celle du phénol, cet auteur avait admis la présence dans ce mode d'expression de deux erreurs de sens opposé se compensant mutuellement : l'accroissement indéniable du coefficient d'activité en allant de la concentration saturante vers la dilution infinie, et le fait que l'activité du phénol à la saturation dans l'eau est inférieure à 1, ce qui fait que $1/x_e \text{ sat.}$ est supérieur à $\underline{a} \text{ sat.}/x_e \text{ sat.}$ qui est l'expression véritable du coefficient d'activité à la saturation.

Afin d'obtenir une valeur plus précise pour γ_{eo} nous avons songé à utiliser la valeur de γ_{so} , égale à $20^{+1,6}$ obtenue par J. CHEVALLEY (5) pour le phénol dans le tétrachlorure de carbone anhydre, à 24°C , à partir de mesures de pression de vapeur. Si comme nous l'avons montré il n'est pas possible d'utiliser ces données pour construire l'isotherme de γ_e , on peut néanmoins admettre qu'à la dilution infinie la valeur de γ_{so} est comparable, que le solvant soit ou non anhydre, étant donnée la très faible solubilité de l'eau dans le CCl_4 en absence du phénol (0,01 %).

La valeur de P_{ox} déterminée dans le système CCl_4 - Eau étant de 2,535, on obtient pour γ_{eo} une valeur moyenne de 50,7 (entre 46,6 et 54,75) ; cette valeur est inférieure de 10% environ à celle de 57,1 que l'on obtient par le calcul de l'inverse de la concentration saturante en phénol ; elle permet de calculer l'activité correspondant à la saturation du phénol dans l'eau comme étant égale à 0,55 (entre 0,51 et 0,57).

Dans le cas du m-crésol et du p-éthylphénol, on ne possède pas de données concernant γ_{so} ; nous nous sommes contentés de calculer γ_{eo} par $1/x_e \text{ sat.}$ fournissant les valeurs de 260 pour le m-crésol et 555 pour le p-éthylphénol, en négligeant les variations de ces coefficients avec la concentration de ces deux alkyl-phénols, peu solubles dans l'eau.

- ACIDE ACETIQUE -

Dans le cas de l'acide acétique, la connaissance de la variation du coefficient d'activité dans l'eau se révèle d'autant plus indispensable

qu'elle est rendue responsable par certains auteurs (7) de la limite d'application de la formule de dimérisation aux résultats de coefficients de partage benzène-eau de cet acide. JONES et BURY (22), à partir de leurs données de cryoscopie et de celles plus anciennes de HAUSRATH (17) avaient calculé le coefficient d'activité f_e par la méthode d'intégration de LEWIS et RANDALL (28), en prenant comme état de référence, non la solution infiniment diluée, mais la solution molale : $f_e = 1$ pour $m_e = 1$.

Comme le montre l'examen du tableau 3, f_e commence par augmenter avec la concentration jusqu'à une valeur de m_e , d'environ 0,25 au delà de laquelle il diminue ensuite continuellement, ce changement de sens étant dû d'après les auteurs à l'ionisation d'une part, sensible seulement en faible concentration étant donné la valeur peu élevée de la constante d'ionisation ($2 \cdot 10^{-5}$), et d'autre part à des réactions d'association dont l'importance croît avec la concentration.

Coefficient d'activité de l'ACIDE ACETIQUE dans l'EAU

d'après les données cryoscopiques

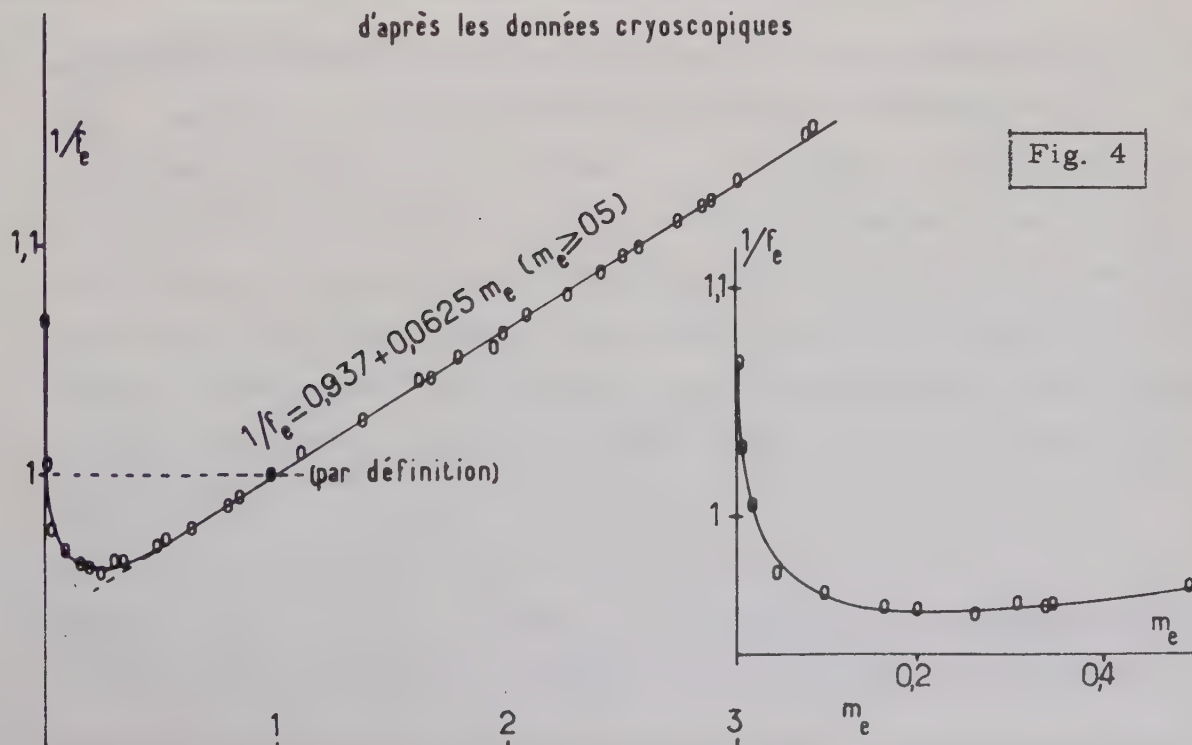


TABLEAU 3

Coefficient d'activité de l'acide acétique dans l'eau d'après les données
de Jones et Bury (22)

m_e	f_e	m_e	f_e	m_e	f_e
0,005	0,937	0,851	1,011	2,290	0,928
0,01	0,971	(1,000)	(1,000)	2,435	0,920
0,02	0,995	1,126	0,991	2,533	0,913
0,05	1,025	1,243	0,986	2,605	0,910
0,10	1,035	1,396	0,977	2,762	0,901
0,1669	1,041	1,642	0,962	2,885	0,896
0,2653	1,045	1,689	0,961	2,910	0,894
0,3097	1,040	1,698	0,960	3,029	0,887
0,3401	1,042	1,812	0,952	3,259	0,876
0,50	1,032	1,974	0,948	3,329	0,872
0,5432	1,029	2,006	0,943	3,330	0,871
0,6514	1,024	2,114	0,936	3,348	0,870
0,8247	1,014	2,273	0,928		

Pour pouvoir calculer facilement f_e pour chaque valeur expérimentale de m_e , nous avons tracé $1/f_e$ en fonction de m_e (fig. 4), l'allure finale de la courbe se révélant linéaire : $1/f_e = 0,0625 m_e$ relation valable à partir de 0,5 m ; pour les concentrations inférieures, f_e sera déterminé par la lecture du graphique.

le soluté se trouve dans la phase aqueuse uniquement à l'état de monomères et que le partage des monomères s'effectue suivant une constante égale à la valeur du coefficient de partage nominal extrapolé à la dilution infinie :

$$P_{oc} = c_1 / c_e \quad \text{d'où} \quad c_1 = P_{oc} \cdot c_e$$

Comme celles de cryoscopie et de tonométrie, ces données de coefficient de partage ne permettent de calculer c_r que dans certains cas particuliers.

I - Formules de dimérisation

La plus ancienne formule destinée à rendre compte de phénomènes de dimérisation date de NERNST lui-même (35). En partant du postulat de constance du coefficient de partage pour chaque espèce moléculaire, l'auteur montre que, dans le cas de dimérisation quasi totale du soluté dans la phase organique, la phase aqueuse ne contenant pratiquement que des monomères, les résultats de coefficient de partage vérifient la relation:

$$\frac{V c_s}{c_e} = \text{constante (formule I), } c_e \text{ étant la molarité dans}$$

la phase aqueuse non associante, c_s celle dans la phase organique associante.

D'une façon plus générale, si y représente la concentration en dimères de la phase aqueuse, z celle en monomères de la phase organique, l'application de la loi d'action de masse aux deux équilibres d'association donne :

$$K_{de} (c_e - y)^2 = y \quad K_{ds} \cdot z^2 = c_s - z$$

(K_{de} et K_{ds} : constantes de dimérisation respectivement dans l'eau et dans le solvant organique).

Si le postulat de constance de partage d'une même espèce moléculaire est respecté on doit avoir :

pour les monomères : $\frac{c_e - y}{z} = K_1$

pour les dimères : $\frac{y}{c_s - z} = K_2$

Si y est très petit par rapport à c_e de même que z par rapport à c_s on a $c_e / z \approx K_1$

$$y / c_s \approx K_2$$

et les équilibres d'association deviennent : $K_{de} \cdot c_e^2 \approx y$

$$K_{ds} \cdot z^2 \approx c_s$$

d'où l'on tire : $c_e^2 / c_s = K_2 / K_{de} = K_1^2 / K_{ds} = \text{constante}$, ou encore :

$$\sqrt{c_s} / c_e = \text{constante.}$$

NERNST trouva que ses résultats de partage de l'acide benzoïque entre le benzène et l'eau vérifiaient une telle relation et en conclut que cet acide organique se trouve pratiquement entièrement sous forme de dimères dans le benzène et de monomères dans l'eau.

NERNST essaya d'appliquer également sa formule au partage du phénol dans le même système benzène-eau et, trouvant un rapport c_e^2 / c_s plus constant que c_e / c_s , admit que le phénol se dimérisait aussi dans le benzène.

Par la suite HERZ et RATHMANN (19) essayèrent également en utilisant cette formule de démontrer la dimérisation du phénol dans divers solvants chlorés. Leurs résultats sont peu concluants en ce qui concerne la constance du rapport c_e^2 / c_s sinon dans des zones délimitées de l'échelle de concentrations.

L'hypothèse de dimérisation quasi totale dans la phase organique fut corrigée dès 1897 par HENDRIXON, un élève de NERNST, (18) qui admit que l'acide benzoïque pouvait se trouver également sous la forme

de monomères en quantité non négligeable dans le benzène et calcula la constante d'association à l'aide d'une série d'équations quadratiques.

L'hypothèse d' HENDRIXON, universellement admise, fut reprise en 1940, par MOELWYN-HUGUES (33) dans le cas de l'acide acétique en appliquant une méthode graphique de détermination de la constante de dimérisation, méthode décrite pour la première fois à notre connaissance par GROSS et SCHWARZ (15) dans le cas du partage de l'acétone entre le benzène et l'eau.

Le principe est le suivant : si c_1 et c_2 sont les concentrations molaires du soluté respectivement en monomères et dimères dans le solvant organique, on a : $c_s = c_1 + 2 c_2$

D'après la loi d'action de masse, c_1 et c_2 sont liés par la relation

$$c_2 = K_d \cdot c_1^2 \quad (K_d \text{ constante de dimérisation})$$

d'où :

$$c_s = c_1 + 2K_d \cdot c_1^2$$

Si l'on admet alors qu'il n'y a que des monomères dans la phase aqueuse et que leur partage obéit à la loi de constance de NERNST,

$$c_1 / c_e = \text{constante} = P_{oc} \quad \text{ou} \quad c_1 = P_{oc} \cdot c_e$$

on a donc :

$$c_s = P_{oc} \cdot c_e + 2 K_d \cdot P_{oc}^2 \cdot c_e^2$$

et en posant $c_s / c_e = P_c$:

$$P_c = P_{oc} + 2K_d \cdot P_{oc}^2 \cdot c_e \quad (\text{formule II})$$

Si l'on porte alors P_c en fonction de c_e , on obtient une droite d'origine P_{oc} sur l'axe des ordonnées (P_{oc} représentant ainsi la valeur du coefficient de partage à la dilution infinie) et de pente $2K_d \cdot P_{oc}^2$, droite à partir de laquelle on peut calculer K_d .

MOELWYN-HUGUES, après avoir montré que cette formule convenait parfaitement bien aux résultats de NERNST concernant l'acide benzoïque, beaucoup mieux certainement que la formule originelle de l'auteur lui-même, l'appliqua ensuite à toute une série de résultats de partage trouvés dans la littérature concernant diverses substances polaires, telles que l'ammoniaque, les amines et bien entendu les acides organiques. Il trouva qu'en général la relation linéaire était vérifiée jusqu'à une molarité dans l'eau d'environ 1. Cette limite de validité a été par la suite confirmée pour l'acide acétique par DAVIES et GRIFFITH (7), limite qui serait à mettre sur le compte de la dimérisation de ce soluté dans la phase aqueuse également, commençant à devenir sensible à la concentration molaire.

La première tentative d'application de la formule II au cas du phénol fut faite par PHILBRICK (37). Etudiant le partage de ce soluté hydroxylé entre l'eau et le benzène, le toluène, le chlorobenzène et le nitrobenzène, il montra que l'augmentation du coefficient de partage (molal) se faisait bien linéairement en fonction de la molalité dans l'eau m_e et calcula les constantes de dimérisation. Il faut noter cependant que le domaine de concentrations exploré ne dépassait pas 0,1 en m_e et, que de l'avis même de l'auteur, la formule de dimérisation ne suffisait pas à rendre compte des résultats obtenus précédemment dans le benzène pour des concentrations plus élevées (10 - 38 - 40).

Récemment enfin, BADGER et GREENOUGH (1) étudiant le partage du phénol dans le système tétrachlorure de carbone-eau obtinrent une relation linéaire entre le coefficient de partage et c_e pour un domaine de c_e allant de 0,03 à 0,3 environ (d'après le graphique donné par les auteurs); mais cette concentration est encore bien inférieure à celle de 1 molaire donnée comme limite de validité habituelle dans le cas des acides organiques; du reste nos expériences ne vérifieront pas la linéarité avec c_e obtenue par ces auteurs.

D'autre part, les auteurs utilisant des méthodes autres que le coef-

ficient de partage admettent en général que, contrairement aux acides organiques qui s'associent uniquement en dimères, les phénols, de même que les alcools, peuvent également s'associer en multimères de degré supérieur.

II - Formules de multimérisation

Les avis des auteurs diffèrent en ce qui concerne le mode d'association en multimères : certains supposent l'existence d'une seule sorte de multimère, d'autres l'existence d'un mélange de multimères de degré divers en équilibre les uns avec les autres, d'autres enfin admettent que parmi les multimères en équilibre il y a prédominance d'une espèce dans certaines zones de concentrations dans lesquelles il est loisible de rendre compte des résultats avec une seule constante d'association : dimérisation en faible concentration, trimérisation en concentration plus élevée, etc.

A. - Equilibre monomère + un seul type de multimère.

En 1926, ENDO (10) établissait pour le partage du phénol entre le benzène et l'eau une formule de trimérisation basée sur le même principe que la formule de dimérisation établie quelques années plus tard par GROSS et SCHWARZ (formule II). La relation, applicable au domaine des concentrations phénoliques allant de 0,05 à 0,24 en c_e est :

$$P_c = P_{oc} + 3K_t \cdot P_{oc}^3 \cdot c_e^2 \quad (K_t \text{ constante de trimérisation})$$

Un tel équilibre a été envisagé par la suite par DAVIES et HALLAM (8) pour l'acétamide dans le chloroforme mais pour un domaine de concentration beaucoup plus vaste, allant jusqu'à 6 molaire, dans la phase aqueuse. D'une façon générale, l'existence d'un équilibre monomère-multimère d'ordre n dans le solvant se traduit par une augmentation de coefficient de partage solvant-eau obéissant à la formule :

$$P_c = P_{oc} + n \cdot K_n P_{oc}^n \cdot c_c^{n-1} \quad (\text{formule III})$$

Comme l'ont montré DAVIES et HALLAM dans une revue générale concernant les différentes formules d'association moléculaire (8), cette

relation peut se mettre sous une forme logarithmique permettant de déterminer rapidement le degré de multimérisation (et par suite de savoir si l'on a affaire à un type d'équilibre monomère-multimère) :

$$\frac{\log (P_c - P_{oc}) = \log n \cdot K_n + n \cdot \log P_{oc} + (n-1) \log c_e}{\text{(formule III bis)}}$$

$\log (P_c - P_{oc})$ doit varier linéairement avec $\log c_e$, la pente de la droite donnant le degré de multimérisation moins 1.

B. - Equilibre monomères + plusieurs types de multimères,

Aucune formule n'a été établie à notre connaissance dans ce cas à partir de résultats de coefficient de partage, mais seulement à partir de données de spectroscopie d'une part, de tonométrie et de cryoscopie d'autre part, en admettant des hypothèses simplificatrices concernant la valeur des diverses constantes d'équilibre ; soit égalité de toutes les constantes ; soit l'existence de deux constantes de valeur différente, l'une pour la dimérisation, l'autre pour les autres équilibres.

1) Egalité de toutes les constantes.

C'est l'hypothèse faite par KEMPTER et MECKE (23) qui à partir de résultats de spectroscopie IR, établirent la relation :

$$K_g = \frac{1 - \sqrt{\alpha}}{\alpha \cdot c_s} \quad (\alpha = c_1 / c_s \text{ et } K_g = \text{Constante de multimérisation})$$

L'application de cette formule au cas du phénol dans le CCl_4 permet aux auteurs de dégager une valeur moyenne pour K_g de 2,25, valable selon eux dans toute la zone de concentration explorée, entre 0,0375 et 6 molaire (résultat non confirmé dans nos expériences).

Cette formule a été par la suite appliquée à des données obtenues à l'aide de mesures de résonance magnétique nucléaire (RMN) sous une forme un peu modifiée. Ainsi Mlle M. MARTIN (21) calcule pour l'asso-

ciation de phénols et d'alcools dans divers solvants des constantes globales, en particulier celles relatives au phénol dans le CCl_4 et dans le CHCl_3 . Elle indique cependant que l'hypothèse de l'égalité de toutes les constantes n'est très vraisemblablement qu'une grossière approximation.

Avec des données de coefficient de partage, la formule de MECKE peut se mettre sous la forme :

$$\sqrt{\frac{P_{oc}}{P_c}} = 1 - K_g \cdot P_{oc} \cdot c_e \quad (\text{formule IV})$$

En conséquence, dans le cas de multimérisation avec une seule constante, on doit donc obtenir une relation linéaire entre

$$\sqrt{\frac{P_{oc}}{P_c}} \text{ et } c_e, \text{ la pente de la droite permettant de calculer } K_g.$$

Notons que si le domaine de concentration est tel qu'on ne connaisse pas P_{oc} on peut mettre la formule sous la forme :

$$\frac{1}{\sqrt{P_c}} = \frac{1}{\sqrt{P_{oc}}} - K_g \cdot \sqrt{P_{oc} \cdot c_e}$$

et déterminer ainsi en portant $\frac{1}{\sqrt{P_c}}$ en fonction de c_e à la fois P_{oc} et K_g .

Cette formule s'est avérée cependant très limitée dans son application aux solutés phénoliques.

Citons enfin la formule établie par P. DELVALLE (9) à partir de données de pression de vapeur, permettant de calculer K_g à partir du coefficient d'activité du solvant associant, formule applicable aux résultats de cryoscopie mais non à ceux de coefficient de partage :

$$K_g = \frac{f_B - 1}{(1 - x_B \cdot f_B)^2} \quad (f_B \text{ étant le coefficient d'activité du solvant, } x_B \text{ sa fraction molaire)}$$

2) Deux constantes d'inégales valeur.

COGGESHALL et SALER (6), reprenant à la suite de KEMPTER et MECKE l'étude par spectroscopie IR de l'association moléculaire de phénols et d'alcools dans le CCl_4 , ne purent vérifier la formule de ces auteurs et en conclurent que les différentes constantes d'association ne sont pas égales entre elles. Pour des raisons énergétiques il leur parut plus vraisemblable d'admettre que la constante de dimérisation était inférieure aux autres. Ils établirent une formule destinée à rendre compte de l'existence de ces deux différentes constantes (qu'ils envisagèrent sous forme de constante de dissociation et non d'association), que nous transcrivons ici sous sa forme initiale (et que nous tenterons de mettre plus loin sous une forme permettant l'application aux données de coefficient de partage).

$$K'_p = \frac{\alpha c_s}{2(K'_d - K'_d)} \left[2K'_d \frac{K'_d}{2} + \sqrt{2K'_d \cdot K'_d + \frac{K'_d{}^2}{4}} \right]$$

(formule V)

$$\alpha = c_l / c_s$$

$$K'_d = \text{constante de dissociation des dimères.}$$

$$K'_p = \text{constante de dissociation des autres multimères}$$

$$\frac{K'_d}{K'_d} = \frac{2\alpha^2 c_s}{1 - \alpha} \quad \text{devenant égal à } K'_d \text{ quand } c_s \text{ tend vers } 0.$$

A l'aide de cette relation les auteurs calculèrent pour la multimérisation du phénol dans le CCl_4 entre 0,06 et 0,95 molaire, les deux constantes de dissociation $K'_d = 0,72$ et $K'_p = 0,34$ soient 1,39 et 2,94 pour les constantes d'association correspondantes.

De l'avis même des auteurs, la détermination de ces constantes est peu précise en solution diluée, ce qui est dû en partie à la méthode

expérimentale elle-même. Par la suite BONO (2) trouva une méthode graphique permettant une meilleure précision dans le calcul de K'_d , en utilisant la tangente à l'origine de la courbe de variation de c_l/c_s en fonction de c_s égale à $-2/K_d$.

L'hypothèse de COGGESHALL et SAIER a été renforcée par le travail de SAROLEA et MATHOT (42) montrant à l'aide de calculs statistiques que la variation d'entropie était plus importante dans le cas de la formation des dimères que dans celui de la formation des autres multimères ; cela rend plausible le fait que la constante de dimérisation soit inférieure à celle des autres équilibres d'association, tout au moins dans le cas des solutés stériquement non empêchés.

Citons enfin la formule établie par P. DELVALLE (9) à partir de ses résultats de tonométrie :

$$\frac{1}{x_A \cdot f_A} = K_p + \frac{K_d}{f_B - 1} = \text{(Formule VI)}$$

f_A et f_B : coefficient d'activité du soluté et du solvant en système dissymétrique de référence.

x_A : fraction molaire du soluté

K_d et K_p : constantes d'association.

P. DELVALLE appliqua cette formule à ses résultats concernant le phénol et le p-tert. butylphénol ; elle montra que dans les deux cas elle était vérifiée jusqu'à une concentration assez élevée (0,4 en fraction molaire pour le phénol) et que, si avec le phénol les deux constantes étaient sensiblement égales, tout au moins à 25°C ($K_d = 33,2$; $K_p = 31,2$) avec le p-tert. butylphénol par contre, la constante de dimérisation était nettement inférieure, à cause vraisemblablement de l'encombrement stérique de la molécule.

- Formules générales d'association en multimères. -

LASSETTRE (26) ne faisant aucune hypothèse sur la valeur des constantes d'association admit la formule générale :

$$n = 1 + \alpha \cdot c_s + \beta \cdot c_r$$

(c_r : concentration du soluté en
(nombre total réel de molécules.
($n = c_r / c_s$
(
(α et β : constantes.

Dans certains cas α ou β s'annule et l'on obtient une relation linéaire de variation de c_s / c_r en fonction de c_s ou de c_r , sans que l'auteur en tire des conclusions concernant le mécanisme de multimérisation.

Il semble cependant que l'on puisse attribuer au cas où $\alpha = 0$ la signification d'une multimérisation avec toutes les constantes d'égale valeur.

En effet, la formule :

$c_s / c_r = 1 + \beta c_r$ peut se mettre sous la forme :

$$\sqrt{\frac{1}{P_c}} = P_{oc} \cdot \frac{1}{2} - P_{oc} \cdot \frac{1}{2} \cdot \beta \cdot c_e \quad \text{qui peut encore s'écrire :}$$

$$\sqrt{\frac{P_{oc}}{P_c}} = 1 - P_{oc} \cdot \beta \cdot c_e , \quad \text{ce qui est l'équivalent de la formule de KEMPTER et MECKE plus haut rapportée.}$$

LASSETTRE (27) vérifia par la suite la formule $c_s / c_r = 1 + B \cdot c_r$ dans le cas du phénol dans le benzène à l'aide de résultats de tonométrie et trouva pour β une valeur de 0,57 à 25°C, valeur égale à celle de la constante de dimérisation dégagée par PHILBRICK avec la formule II.

Citons enfin la formule très générale de KREUZER (25) libre de

toute hypothèse concernant le nombre et la nature des équilibres d'association en présence :

$$\ln (1/\alpha) = \frac{f-1}{f} + \int_0^c \frac{f-1}{f \cdot c_s} dc_s \quad \left\{ \begin{array}{l} \alpha = c_l/c_s \\ f = c_s/c_r \end{array} \right.$$

formule à partir de laquelle on peut retrouver les équations déjà citées, moyennant certaines hypothèses simplificatrices.

Dans le tableau 4, nous avons rassemblé les différentes formules d'association moléculaire applicables aux données de coefficient de partage (parfois quelque peu modifiées dans leur forme par rapport à la formule originale).

Dans le tableau 5 sont réunies les données de constantes d'association trouvées dans la littérature pour le phénol dans différents solvants, en spécifiant bien les domaines de concentration dans lesquels elles ont été vérifiées.

TABLEAU 4

Type de multimérisation dans la phase organique	Formule	Référence
<u>I - Dimérisation</u>		
- Dimérisation totale	$\frac{\sqrt{c_s}}{c_e} = \text{constante (I)}$	(35)
- Equilibre monomère + dimère	$P_c = P_{oc} + 2K_d \cdot P_{oc}^2 \cdot c_e$ (II)	(15) (33) (37)
<u>II - Multimérisation</u>		
- Equilibre monomère + un seul type de multimère	$P_c = P_{oc} + n \cdot K_n \cdot P_{oc}^n \cdot c_e^{n-1}$ (III)	(8)
	$\log(P_c - P_{oc}) = \log n \cdot K_n + n \cdot \log P_{oc} + (n-1) \log c_e$ (IIIbis)	
- Equilibre monomère + plusieurs types de multimères avec une seule constante.	$\sqrt{\frac{P_{oc}}{P_c}} = 1 - K_g \cdot P_{oc} \cdot c_e$ (IV)	(23)
- Equilibre de monomère + plusieurs types de multimères avec deux constantes.	$K'_p = \frac{\alpha \cdot c_s}{2(K'_d - K_d)} \left[2K'_d - \frac{\bar{K}'_d}{2} + \sqrt{2K'_d \cdot \bar{K}'_d + \frac{K'_d{}^2}{4}} \right]$	(V) (6)
	$\frac{1}{x_A \cdot f_A} = K_p + \frac{K_d}{f_B - 1}$	(VI) (9)
- Equilibre monomère + plusieurs types de multimères sans hypothèse sur la valeur des constantes.	$\frac{c_s}{c_r} = 1 + \beta \cdot c_r$ (VII)	(26)
	(cas particulier de la formule générale)	
	$\left(\frac{c_s}{c_r} = 1 + \alpha c_s + \beta \cdot c_r \right)$	

TABLEAU 5

Solvant	Référence	Technique	Mode d'expression	Formule	Constantes	Zone de concentration dans le solvant explorée
					*	
CCl ₄	(1)	Cdp	molarité	II	$K_d = 7,7$	0,012-0,276 c
	(23)	IR	molarité	IV	$K = 2,25$	0,0375-6 c
	(6)	IR	molarité	V	$(K_d = 1,39)$	
	(2)	IR	molarité	V	$(K_p = 2,86)$	0,06-0,95 c
	(31)	RMN	fraction molaire	IV (modifiée)	$K_g = 35$	
Chloroforme	(9)	T	fraction molaire	VI	$(K_d = 33,2)$	0,02-0,4 x
	(31)	RMN	fraction molaire	IV (modifiée)	$(K_p = 31,2)$	
	(37)	Cdp	molalité	II	$K_d = 0,503$	jq 0,14 m
	(26)	Cdp	molarité	IV	$K_g = 0,58$	
	(27)	T	molarité	VII	$K_g = 0,57$	0,2-1,37 c
Toluène	(10)	Cdp	molarité	III	$K_t = 1,072$	0,12-1,04 c
	(37)	Cdp	molalité	II	$K_d = 0,729$	jq 0,046 m
	(26)	Cdp	molarité	IV	$K_g = 0,67$	
	(37)	Cdp	molalité	II	$K_d = 0,716$	jq 0,11 m
	(37)	Cdp	molalité	II	$K_d = 0,235$	jq 0,16 m

(*) Cdp : coefficient de partage - IR : Infra-rouge - RMN : Résonance magnétique nucléaire -

T : Tonométrie - K_d : Constante de dimérisation - K_t : Constante de trimérisation -

K_g : Constante globale d'association, égale pour tous les équilibres

K_p : Constante d'association pour les multimères de degré ≥ 2

$$\text{et } x_s = \frac{m_s}{m_s + n_l} = \frac{m_m + 2m_d}{m_m + 2m_d + n_l}, \text{ la combinaison des deux}$$

postulats permet d'écrire :

$$\frac{P_x}{P_{ox}} = \frac{x_s}{x_m} = \frac{1}{f_s} = (1 + 2K_d \cdot x_m) \cdot \frac{m_m + m_d + n_l}{m_m + 2m_d + n_l}$$

Or, dans le système de référence dissymétrique du coefficient d'activité du solvant (par rapport au liquide pur) et du soluté (par rapport à la solution idéalement diluée), f_s d'un soluté idéalement associable est égal à $\frac{m_m}{m_s} f_l$ (38), f_l , coefficient d'activité du solvant étant ici le

quotient : $\frac{m_m + 2m_d + n_l}{m_m + m_d + n_l}$; si bien qu'on peut écrire : $f_l/f_s = m_s/m_m$

$$= P_m/P_{om} = 1 + 2K_d \cdot x_m$$

La formulation (II) des auteurs est donc thermodynamiquement saine, sauf en ce qui concerne la variable indépendante x_m , qui doit nécessairement demeurer proportionnelle, à toute concentration, à l'activité des monomères. L'expression exacte de l'activité est :

$$x_e \frac{\gamma_e}{\gamma_{eo}} = x'_e = \frac{x_m}{P_{ox}}, \text{ qui à la rigueur peut être remplacée}$$

par $m_e \cdot f_e = m'_e = m_m/P_{om}$, en solution suffisamment diluée pour que f_l puisse être considérée comme étant encore proche de l'unité. Dans ces conditions approchées, $m_s/m_m \simeq 1/f_s$, et l'on a :

$$1/f_s = m_s/m_m = 1 + 2K_d \cdot P_{om} \cdot m'_e$$

Le système de partage benzène-eau a été étudié par de nombreux auteurs, par MOELWYN-HUGUES en particulier (33) qui montra que la formule (II) de dimérisation est vérifiée jusqu'à la concentration molaire de l'acide dans l'eau ; il généralisa par la suite (34) la limite de validité

observée pour l'acide acétique à tous les solutés polaires associables (acides organiques, amines, ammoniacque) en système de partage solvants organiques-eau.

Plus tard, DAVIES et GRIFFITH (7) vérifièrent les résultats de MOELWYN-HUGUES concernant l'acide acétique et émirent l'hypothèse que la limite de validité de la formule (II) pourrait provenir d'une dimérisation concomitante du soluté dans la phase aqueuse.

Nos résultats (tableau 6 et fig. 5) confirment ceux des auteurs. Si l'on effectue pas la correction pour le coefficient d'activité du soluté dans la phase aqueuse, l'augmentation de P_m/P_{om} s'effectue linéairement avec m_e , obéissant donc à la formule II de dimérisation jusqu'à 1 m (la différence dans le mode d'expression des concentrations, en molalité ou en molarité, n'influe pas sur l'allure du phénomène).

La comparaison des deux graphiques de la figure 5 montre que très certainement la linéarité se poursuit plus loin en fonction de m_e' (corrigée) qu'en fonction de m_e simplement ; ainsi, les écarts observés pour les deux plus fortes concentrations expérimentales sont beaucoup moins importants lorsque l'on tient compte des valeurs variables de f_e dans l'eau déterminées par JONES et BURY (22) par la méthode cryoscopique. Quant aux deux dernières concentrations les plus élevées qui semblent s'écarter de la droite représentative, les valeurs de f_e correspondantes ne nous sont connues que par extrapolation à partir des données de JONES et BURY avec des concentrations établies nettement inférieures.

Comme nous le verrons, la validité de la formule de dimérisation différencie foncièrement le comportement des acides carboxyliques associables de celui des composés hydroxylés, dont les phénols.

ACIDE ACETIQUE

dans le système

BENZENE-EAU

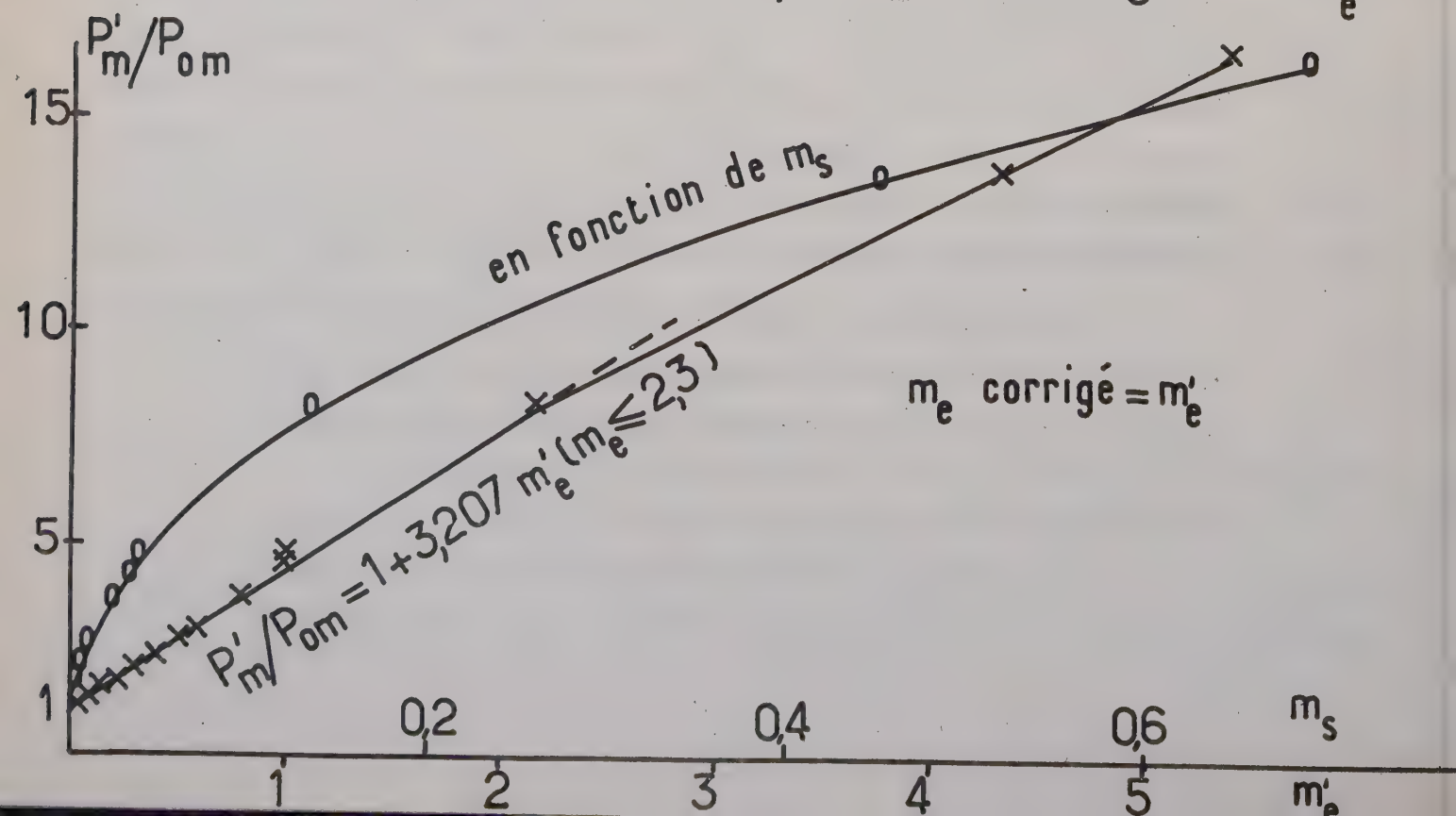
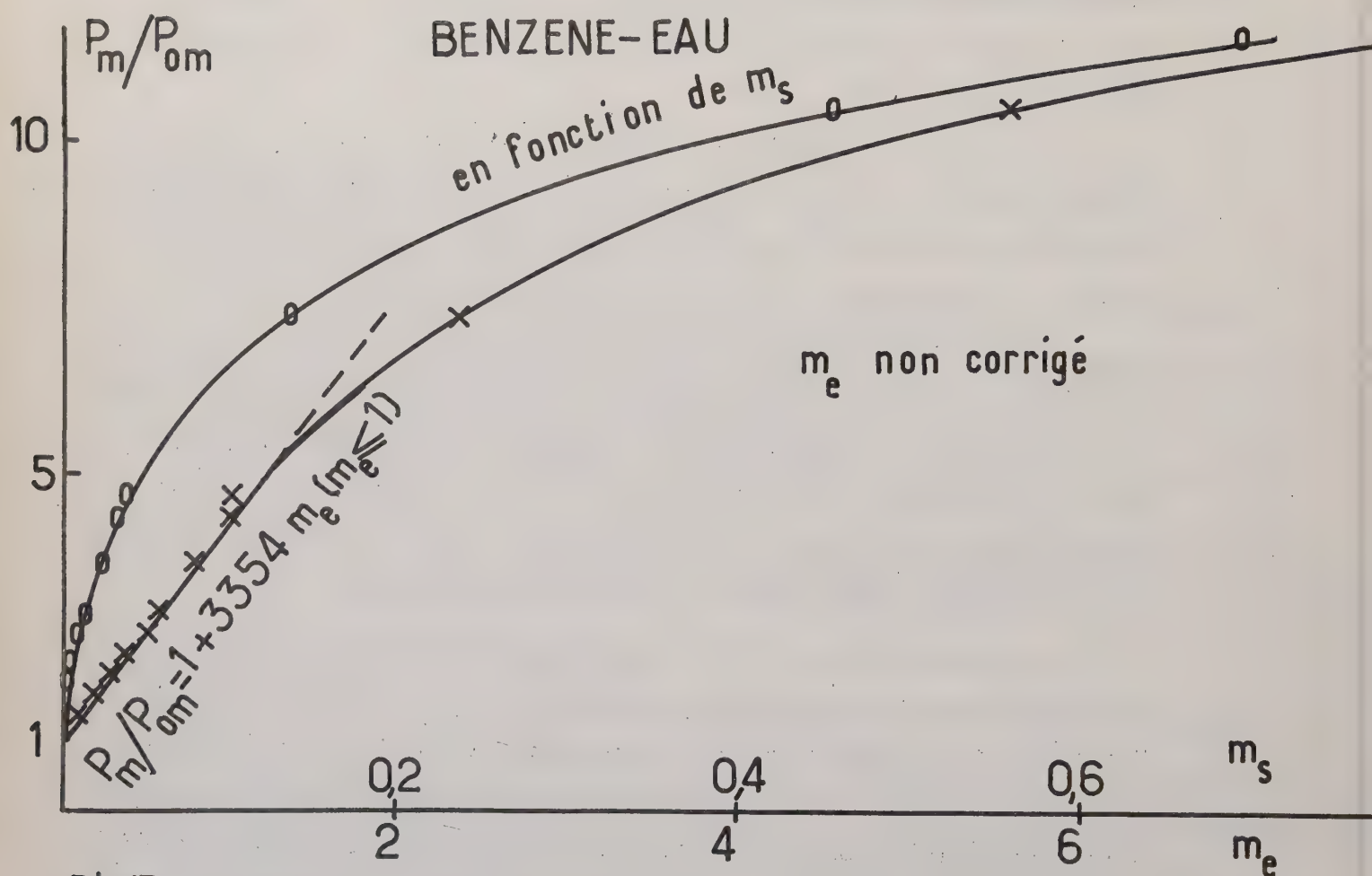


TABLEAU 6

Acide acétique dans le système Benzène-Eau

$$P_{om} = 0,0079$$

<u>m_e</u>	<u>m_s</u>	<u>P_m/P_{om}</u>	<u>f_e</u>	<u>m'_e</u>	<u>P'_m/P_{om}</u>
0,02641	0,0002241	1,074	1,003	0,02649	1,0845
0,05406	0,0005146	1,205	1,0245	0,055385	1,191
0,1054	0,001139	1,367	1,0375	0,10935	1,335
0,16615	0,002055	1,566	1,042	0,17315	1,5215
0,20745	0,002825	1,724	1,043	0,21635	1,6735
0,2888	0,0046235	2,0265	1,042	0,30095	1,970
0,39295	0,007223	2,3265	1,0375	0,4077	2,271
0,4985	0,01073	2,7265	1,032	0,51445	2,6735
0,57785	0,013425	2,9405	1,0275	0,59375	2,8985
0,79515	0,02317	3,6885	1,0135	0,8059	3,686
1,0005	0,034435	4,357	1,0005	1,001	4,410
1,017	0,03799	4,728	0,9995	1,0165	4,7915
2,356	0,1372	7,373	0,9225	2,1735	8,0925
5,613	0,4587	10,345	0,7765	4,3585	13,495
7,758	0,6939	11,32	0,7033	5,456	16,303

Système Huile de ricin-Eau

Pour ce système de partage, les résultats (tableau 7) ont été exprimés en fraction molaire plutôt qu'en molité étant donnée l'importance du poids moléculaire du solvant.

TABLEAU 7

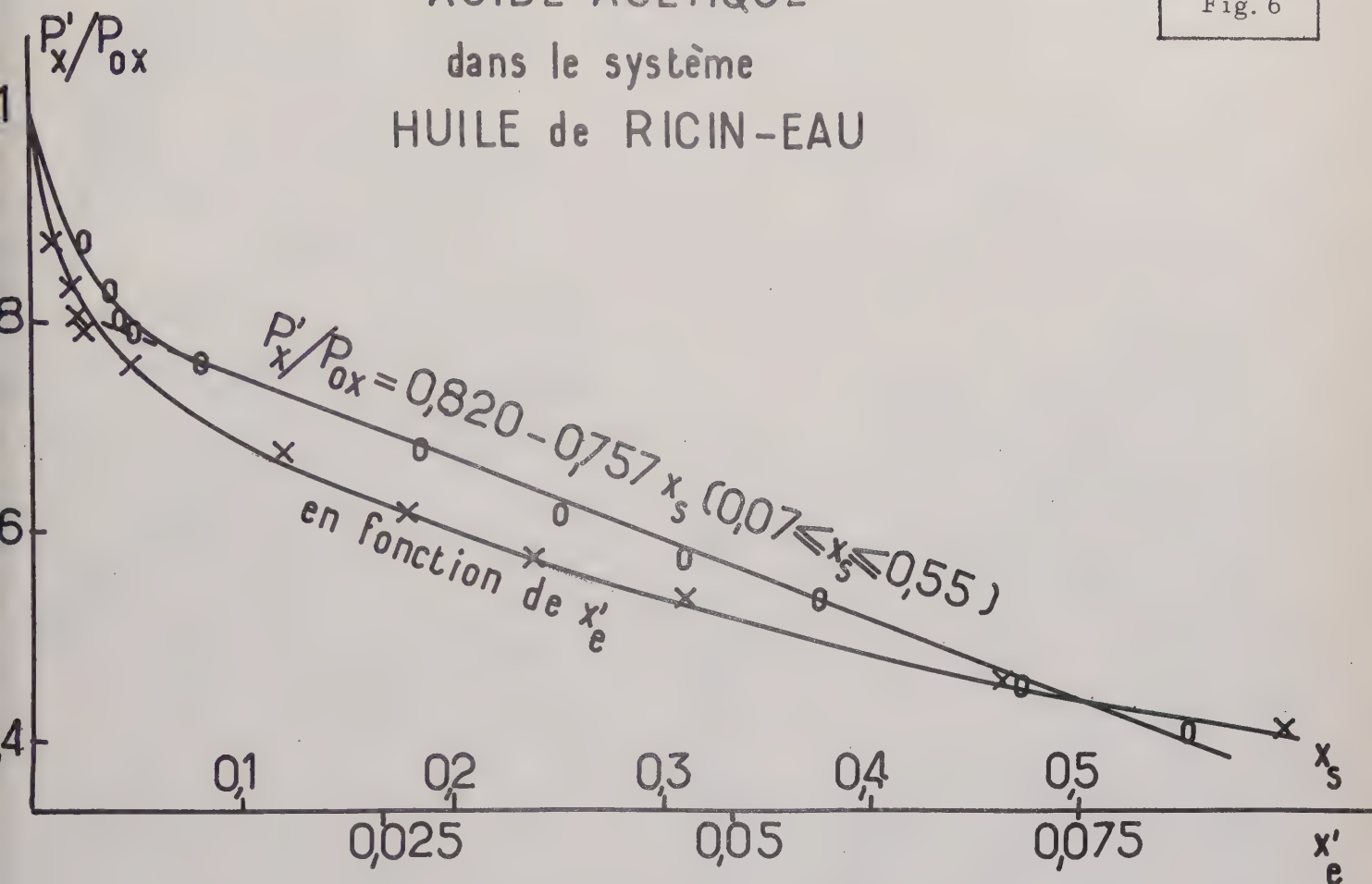
Acide acétique dans le système Huile de Ricin-Eau

$$P_{ox} = 15$$

f_e	x'_e	x_s	P'_x	P'_x/P_{ox}
1,0375	0,002029	0,026635	13,125	0,8749
1,0415	0,003110	0,03871	12,445	0,8295
1,0425	0,035805	0,04304	12,02	0,80125
1,043	0,004219	0,04993	11,83	0,7889
1,0375	0,007265	0,08249	11,355	0,7569
0,999	0,018105	0,1844	10,185	0,6790
0,9635	0,027175	0,2519	9,2695	0,6179
0,9285	0,03606	0,3111	8,627	0,57505
0,883	0,04708	0,3769	8,0055	0,53365
0,784	0,069715	0,4741	6,8005	0,4533
0,6825	0,09016	0,55275	6,131	0,4087

ACIDE ACETIQUE dans le système HUILE de RICIN-EAU

Fig. 6



Le coefficient de partage P'_x diminue avec la concentration en acide ; autrement dit, le coefficient d'activité thermodynamique de l'acide acétique, γ_s , est inférieur à l'unité à l'origine (γ_{s0}), ce qui est significatif d'une complexation entre l'acide et l'huile de ricin (solvant polaire contenant 3 OH par molécule), complexation qui est maximum à la dilution infinie en acide et diminue avec l'augmentation de la concentration.

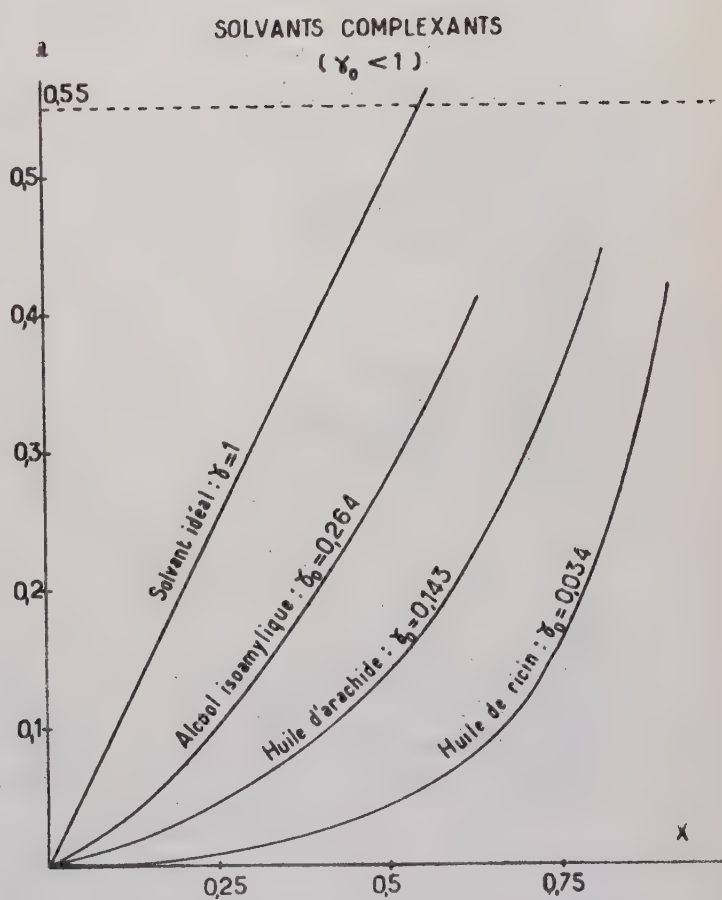
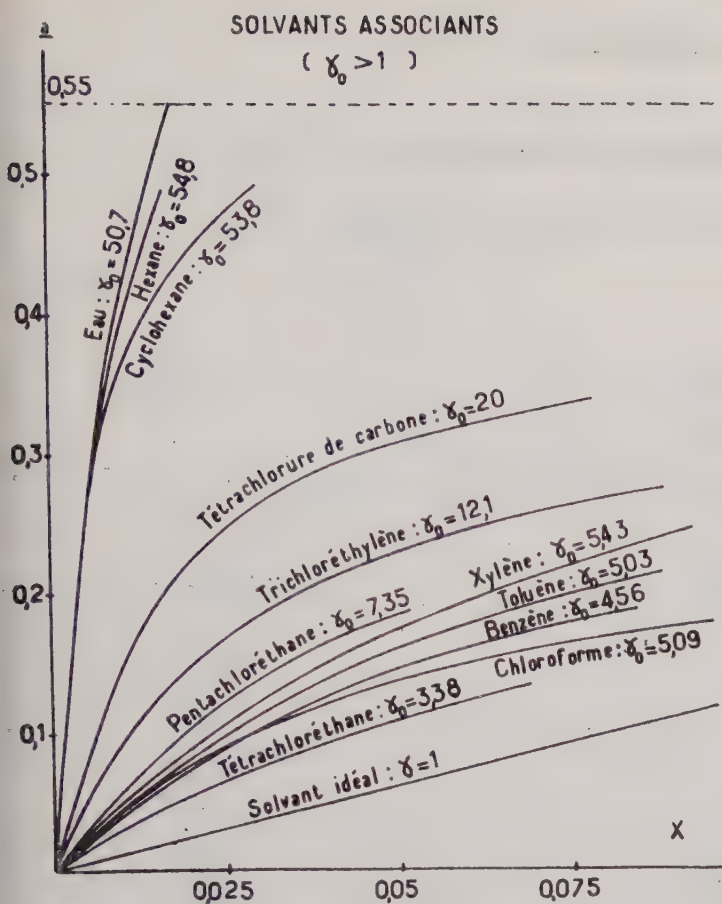


Fig. 7

DEVIATIONS A L'IDEALITE DE RAOULT DU PHENOL, A 25°C

TABLEAU 8

Coefficient de partage thermodynamique (P_{ox}) etCoefficient d'activité (γ_{so}) à la dilution infinie

SOLVANT	P_{ox}	γ_{so}
	Phénol	
Eau (solvant de référence)	1,00	50,7
Hexane	0,925	54,8
Cyclohexane	0,943	53,8
Tétrachlorure de carbone	2,535	20
Trichloréthylène (1)	4,2	12,1
Pentachloréthane (1)	6,9	7,35
Chloroforme	9,95	5,09
Tétrachloréthane (1)	15	3,38
Chlorobenzène (2)	8,15	6,22
Xylène	9,33	5,43
Toluène	10,08	5,03
Benzène	11,12	4,56
Nitrobenzène (2)	50,87	0,997
Alcool isoamylique	192,3	0,264
Huile d'arachide	354	0,143
Huile de ricin	1500	0,0338
	m-Crésol	
Eau	1,00	260,00
Tétrachlorure de carbone	9,85	26,4
Benzène	36,7	7,08
Huile d'arachide	1050	0,248
Huile de ricin	4300	0,060
	p - Ethylphénol	
Eau	1,0	555,0
Benzène	135	4,11
Huile d'arachide	3300	0,168
Huile de ricin	13000	0,043

(1) Données de coefficient de partage d'HERZ et RATHMANN (19) en molarités, recalculées en fractions molaires en admettant l'additivité idéale des volumes molaires en mélange.

(2) Données de PHILBRICK (37)

Fig. 9

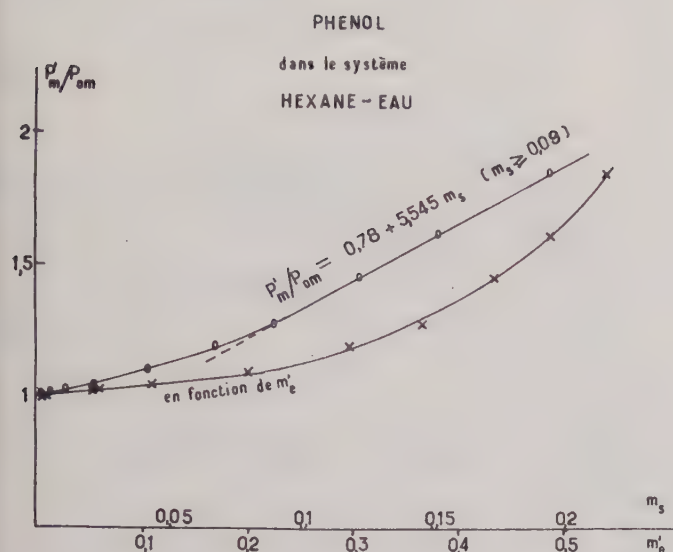


Fig. 10

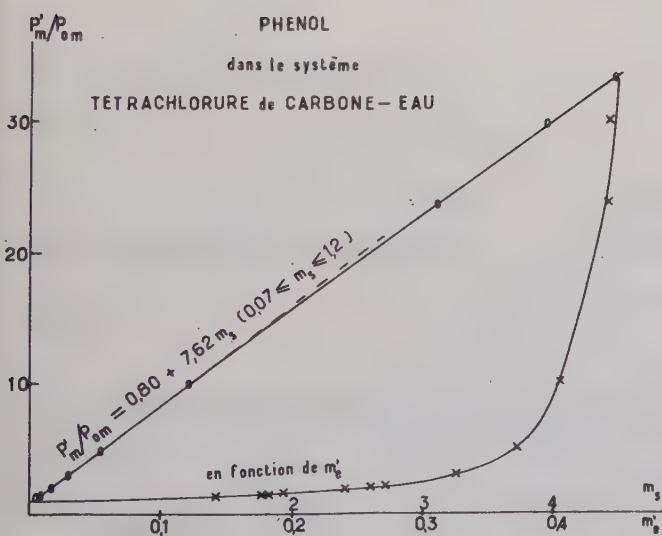
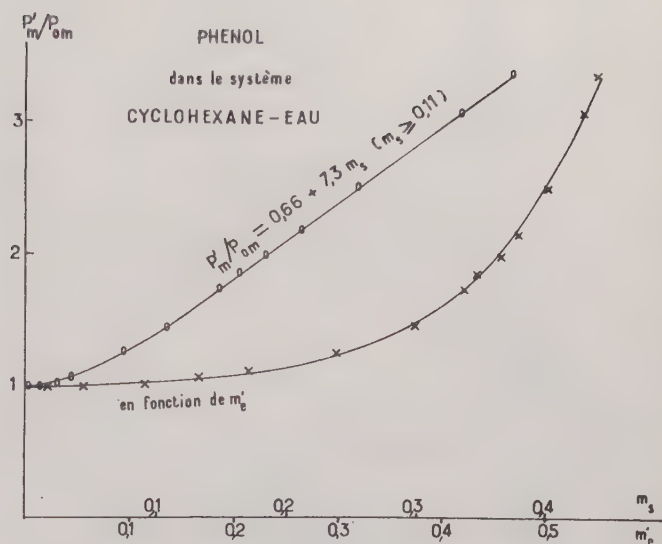


Fig. 11

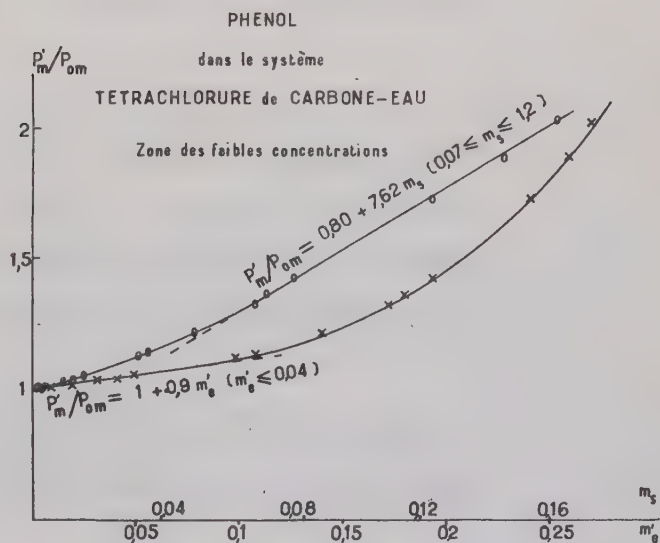


Fig. 11

bis

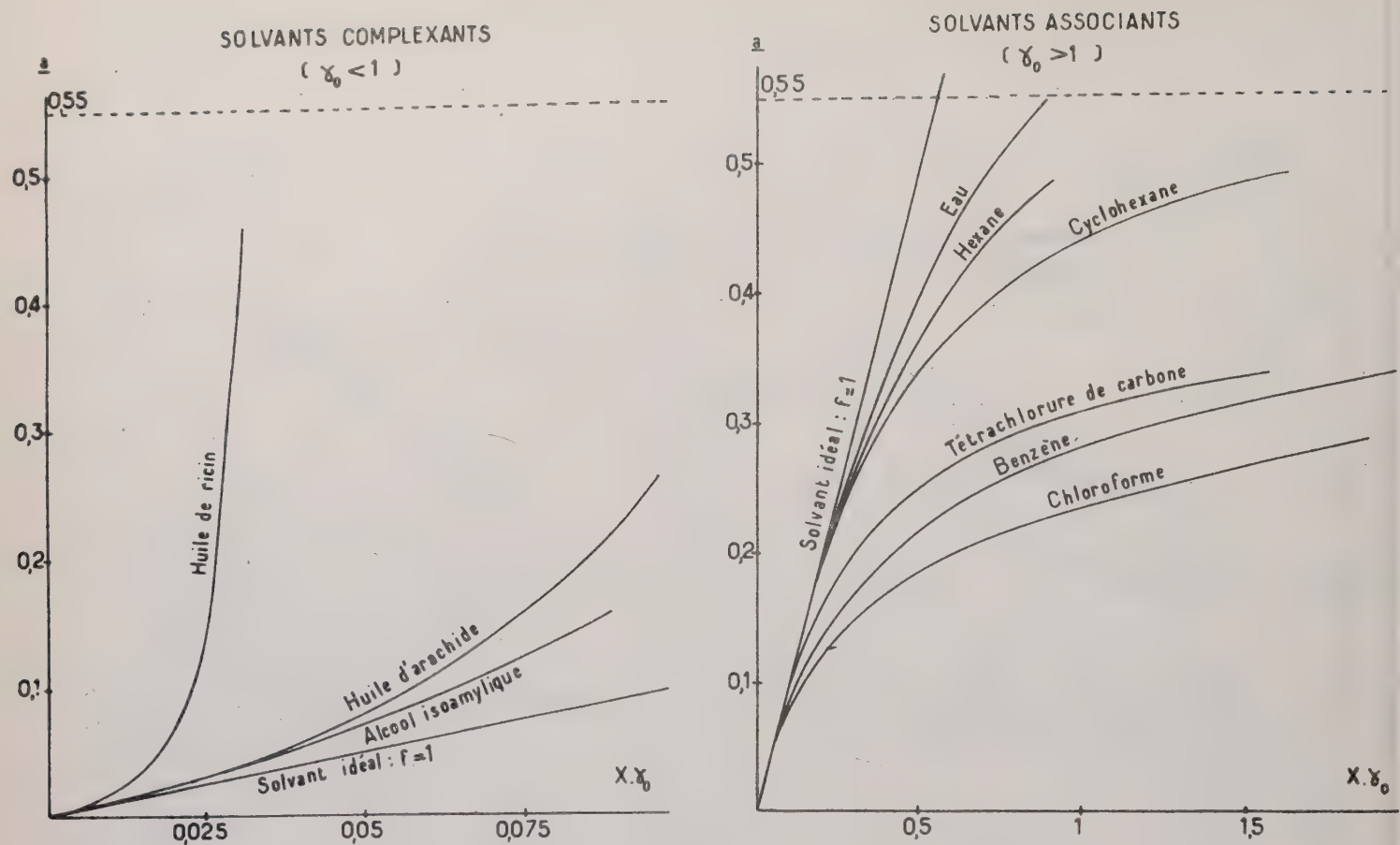


Fig. 8

DEVIATIONS A L'IDEALITE DE HENRY DU PHENOL, A 25°C

La figure 8 donne la variation de $x_s \cdot \gamma_{so}$ du phénol en fonction de l'activité dans les différents solvants ; la pente à l'origine, exprimant l'idéalité par rapport à la loi de Henry, est égale à 1, l'écart à la linéarité étant indiqué par le quotient γ_s / γ_{so} dénommé coefficient d'activité relatif et désigné par la lettre f_s (ou f_2).

I. - Solvants dans lesquels le soluté présente des déviations positives par rapport à la loi de Raoult ($\gamma_{so} > 1$).

Ces solvants comprennent les liquides non amphiliques - donc aussi bien les solvants apolaires (ou peu polaires) que l'eau très polaire - mais dans lesquels la valeur de γ_{so} d'un composé phénolique de structure amphiphile est toujours supérieure à 1.

Fig. 12

Fig. 13

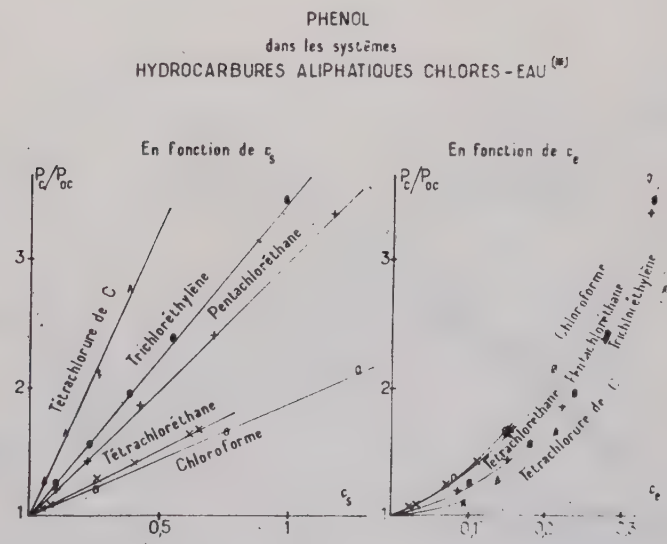
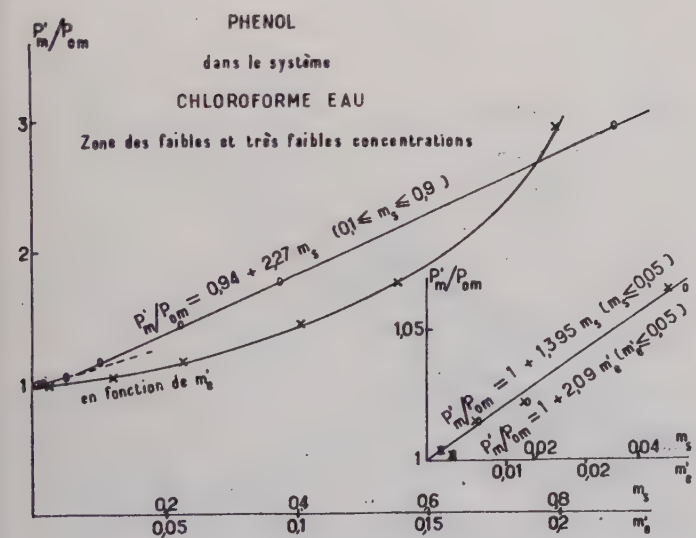
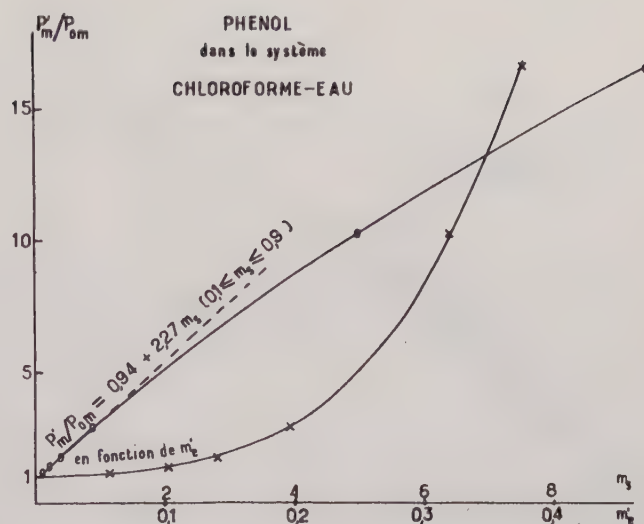
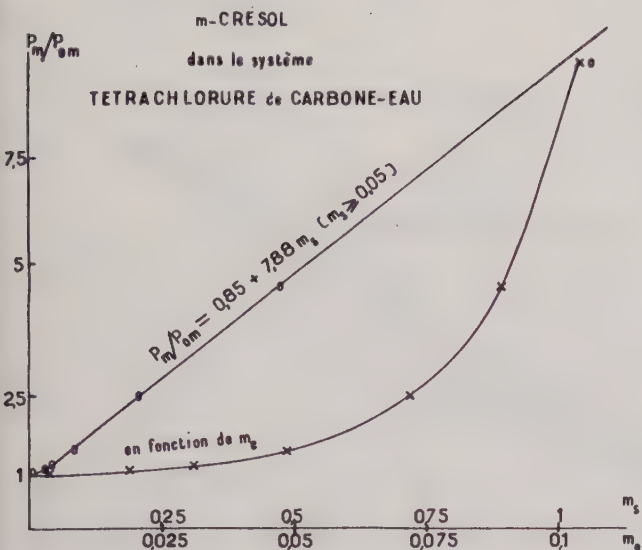


Fig. 13

Fig. 14

bis,

Données d'HERZ et RATHMANN (19)

Fig. 15

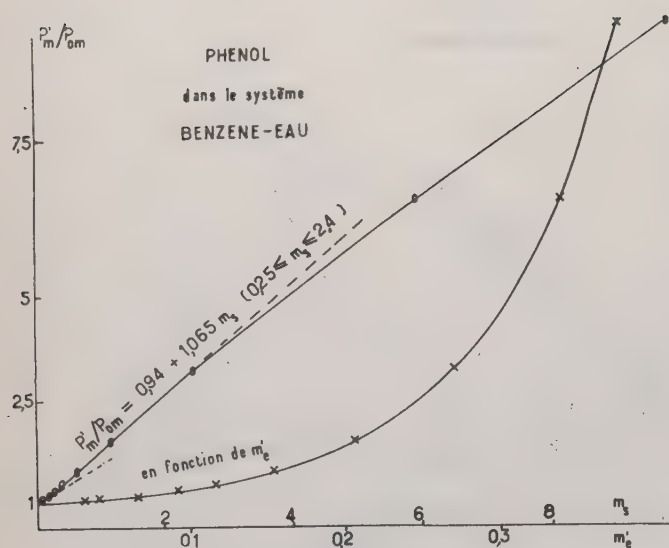


Fig. 15

bis

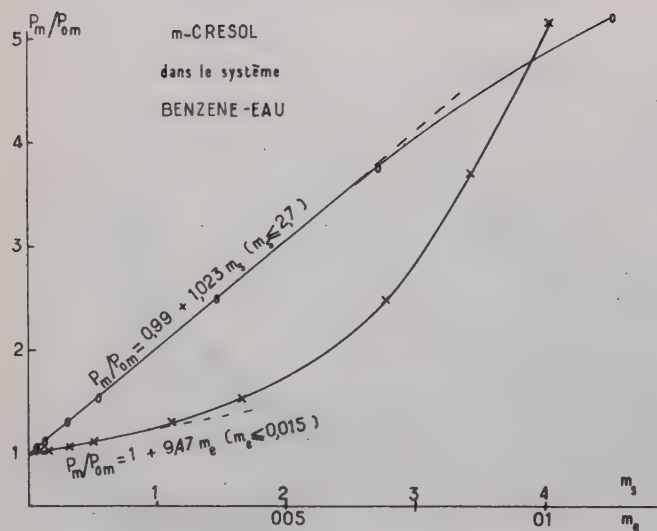
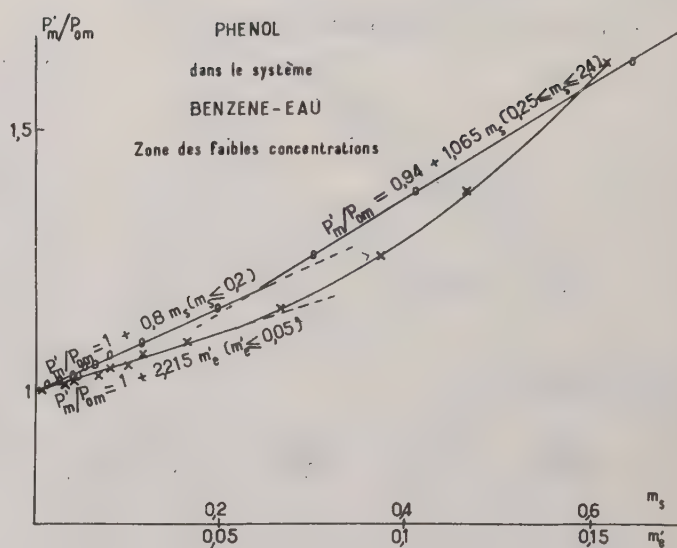


Fig. 16

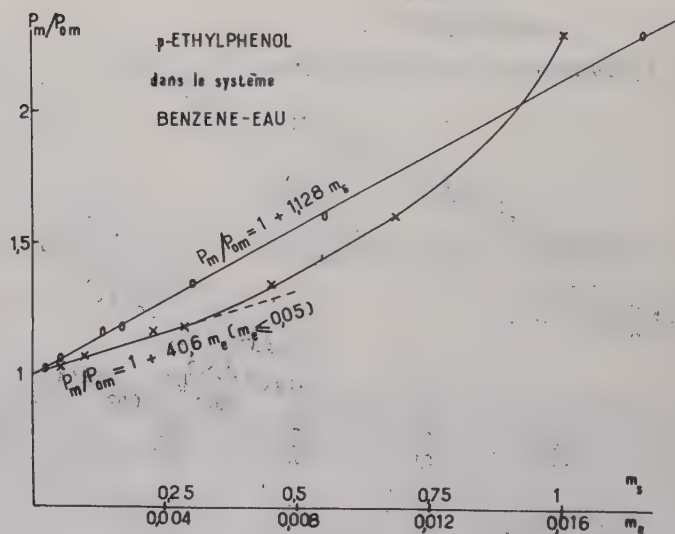


Fig. 17

Fig. 18

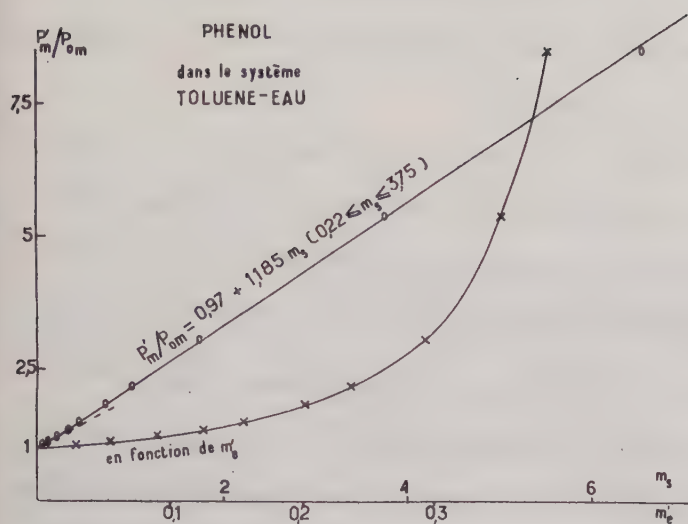


Fig. 18

bis

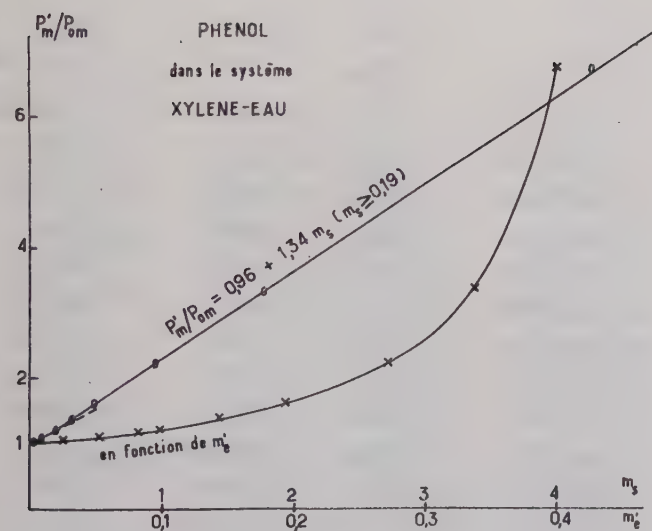
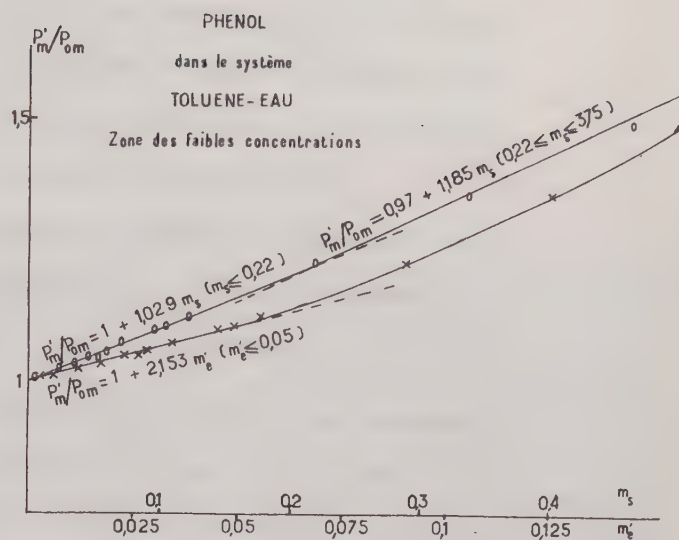


Fig. 19

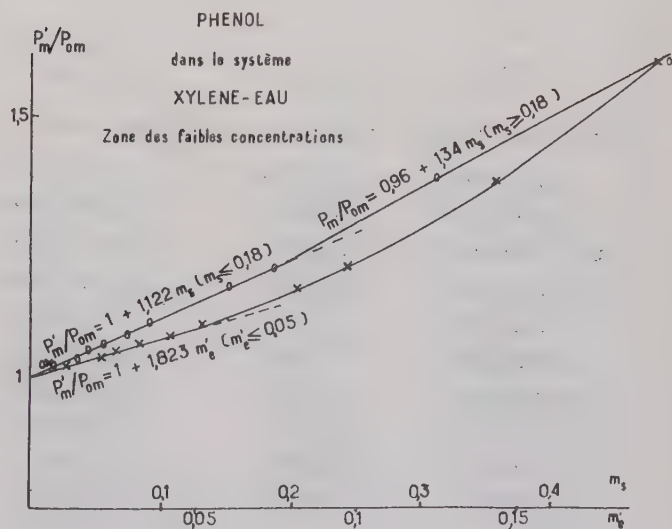


Fig. 19

bis

Pour l'étude plus détaillée du mode de variation des coefficients d'activité dans ces solvants, nous avons choisi le mode d'expression des concentrations en molalité plutôt qu'en fraction molaire, afin de pouvoir plus immédiatement comparer nos résultats à ceux obtenus par les auteurs par spectroscopie moléculaire des solutions.

Les résultats d'expérience figurent dans les tableaux 9 à 15, chacun d'eux représentant la moyenne d'au moins deux déterminations. On se reportera pour la signification des symboles au tableau récapitulatif situé dans l'objet du travail ; rappelons toutefois que le rapport P'_m/P_{om} figurant dans la dernière colonne de chacun des tableaux est égal à $f_l/f_s \approx 1/f_s$, inverse du coefficient d'activité molal. Et c'est la variation de ce rapport, égal à 1 à l'origine, que nous avons étudiée en fonction des concentrations m'_e et m_s sur les graphiques 9 à 19.

TABLEAU 9

Phénol dans le système Hexane-Eau

$$P_{om} = 0,1933$$

m_e	f_e	m'_e	m_s	P_m	P'_m	P'_m/P_{om}
0,001220	0,9995	0,001219	0,0002315	0,1897	0,1896	0,982
0,003032	0,999	0,003029	0,0005852	0,1930	0,1932	0,9995
0,006020	0,998	0,006008	0,001168	0,1941	0,1945	1,006
0,01234	0,995	0,01228	0,002395	0,19415	0,1950	1,009
0,02439	0,991	0,02417	0,004758	0,1951	0,1969	1,0185
0,05428	0,979	0,05314	0,010465	0,1927	0,1969	1,0185
0,06049	0,977	0,05910	0,01178	0,1947	0,1993	1,031
0,1139	0,956	0,1089	0,02203	0,1934	0,2023	1,0465
0,2191	0,916	0,2007	0,04255	0,1942	0,21205	1,097
0,3384	0,870	0,2944	0,06817	0,2014	0,2314	1,197
0,4377	0,833	0,3646	0,09013	0,2059	0,24725	1,279
0,5469	0,791	0,4326	0,1220	0,2231	0,2820	1,459
0,6414	0,756	0,4849	0,1522	0,23735	0,3139	1,624
0,7587	0,711	0,5394	0,1945	0,2564	0,3605	1,865

TABLEAU 10

Phénol dans le système Cyclohexane-Eau

$$P_{om} = 0,2020$$

m_e	f_e	m'_e	m_s	P_m	P'_m	P'_m / P_{om}
0,001153	0,9995	0,001152	0,0002321	0,2010	0,2011	0,9955
0,002811	0,999	0,002808	0,0005638	0,2005	0,2007	0,9935
0,005675	0,998	0,005664	0,001142	0,2010	0,2014	0,997
0,01170	0,9955	0,01165	0,002322	0,19825	0,19915	0,986
0,02326	0,991	0,02305	0,004592	0,1974	0,19915	0,986
0,05761	0,978	0,05634	0,01130	0,1960	0,2004	0,992
0,12115	0,9535	0,1155	0,02380	0,1965	0,20605	1,020
0,17855	0,9315	0,1663	0,03560	0,1995	0,2141	1,060
0,2353	0,9095	0,2140	0,04838	0,2060	0,22655	1,1215
0,3433	0,8685	0,29815	0,07455	0,2210	0,2545	1,260
0,4492	0,828	0,3719	0,1089	0,2420	0,2923	1,447
0,5257	0,799	0,4200	0,1485	0,2825	0,3535	1,750
0,5456	0,791	0,4316	0,1628	0,2985	0,37735	1,868
0,58555	0,7765	0,4547	0,18335	0,3130	0,4030	1,995
0,6197	0,7635	0,4731	0,2072	0,3345	0,43815	2,169
0,6741	0,743	0,50085	0,2538	0,3765	0,5068	2,509
0,7443	0,7165	0,5333	0,3338	0,4485	0,6258	3,098
0,77425	0,7055	0,5462	0,3735	0,4825	0,68375	3,385

TABLEAU 11

Système Tétrachlorure de Carbone-Eau

Phénol : $P_{om} = 0,296$

m_e	f_e	m'_e	m_s	P_m	P'_m	P'_m/P_{om}
0,000962	0,9995	0,000962	0,000286	0,2972	0,2972	1,004
0,002406	0,999	0,0024035	0,000710	0,29525	0,29555	0,9985
0,004761	0,998	0,004751	0,001424	0,2991	0,29955	1,012
0,01031	0,996	0,01027	0,003050	0,29595	0,29735	1,0045
0,02029	0,992	0,02013	0,006031	0,29725	0,2994	1,0115
0,03174	0,988	0,03136	0,009538	0,3005	0,3040	1,027
0,04219	0,984	0,04151	0,01275	0,3022	0,30695	1,037
0,05081	0,9805	0,04982	0,01555	0,30605	0,31215	1,0545
0,1025	0,961	0,09850	0,03282	0,3202	0,3333	1,126
0,1133	0,956	0,1083	0,03655	0,3225	0,33745	1,140
0,1486	0,943	0,1401	0,05044	0,3394	0,35845	1,211
0,1883	0,928	0,1747	0,06897	0,3663	0,39425	1,332
0,1950	0,925	0,1804	0,07301	0,3744	0,40405	1,365
0,2090	0,920	0,1923	0,08125	0,38875	0,4230	1,429
0,2680	0,897	0,2404	0,12345	0,46065	0,51385	1,736
0,2914	0,888	0,2588	0,1452	0,4983	0,5612	1,896
0,3042	0,883	0,2686	0,1616	0,5312	0,60145	2,032
0,37795	0,855	0,3231	0,2846	0,7530	0,8812	2,977
0,4477	0,829	0,3711	0,5308	1,1855	1,4295	4,829
0,5009	0,808	0,4047	1,187	2,370	2,9335	9,910
0,5518	0,799	0,4409	3,085	5,591	6,996	23,635
0,5637	0,785	0,4425	3,922	6,958	8,865	29,95
0,5734	0,781	0,4478	4,440	7,7435	9,915	33,49
0,6184	0,764	0,4725	10,130	16,38	21,44	72,43

m-crésol : $P_{om} = 1,154$

m_e	m_s	P_m	P_m/P_{om}
0,0039925	0,004741	1,1875	1,029
0,01918	0,02462	1,2835	1,112
0,03086	0,04366	1,415	1,226
0,048635	0,08505	1,749	1,5155
0,07211	0,2087	2,894	2,508
0,08954	0,4744	5,298	4,591
0,1047	1,068	10,20	8,838

TABLEAU 12

Phénol dans le système Chloroforme-Eau

$$P_{om} = 1,51$$

m_e	f_e	m'_e	m_s	P_m	P'_m	P'_m/P_{om}
0,001594	0,9995	0,001593	0,002418	1,515	1,5155	1,004
0,003188	0,999	0,003185	0,004825	1,512	1,513	1,002
0,006323	0,998	0,006310	0,009675	1,5295	1,5325	1,015
0,01257	0,995	0,01251	0,01931	1,5355	1,543	1,022
0,03114	0,988	0,03077	0,04947	1,5885	1,608	1,065
0,05880	0,9775	0,05748	0,1020	1,7345	1,774	1,175
0,1065	0,959	0,1021	0,2243	2,106	2,1955	1,454
0,1471	0,9435	0,1388	0,3733	2,533	2,685	1,778
0,2156	0,917	0,1977	0,8835	4,0975	4,468	2,959
0,37225	0,8575	0,3192	4,963	13,33	15,545	10,295
0,4510	0,8275	0,3732	9,395	20,83	25,17	16,67

TABLEAU 13

Système Benzène-Eau

PHENOL: $P_{om} = 2,565$

m_e	f_e	m'_e	m_s	P_m	P'_m	P'_m/P_{om}
0,001397	0,9995	0,001396	0,003592	2,572	2,574	1,0035
0,002729	0,999	0,002726	0,007021	2,5725	2,5755	1,004
0,005335	0,998	0,005324	0,013845	2,5955	2,601	1,014
0,007985	0,997	0,007961	0,020675	2,589	2,5985	1,013
0,008794	0,9965	0,008773	0,02282	2,595	2,605	1,0155
0,01055	0,996	0,01051	0,02749	2,605	2,6165	1,020
0,01581	0,994	0,015715	0,04149	2,624	2,6395	1,029
0,01759	0,993	0,01747	0,04627	2,631	2,6495	1,033
0,02075	0,992	0,020585	0,05532	2,6655	2,688	1,048
0,02577	0,990	0,02551	0,06885	2,6715	2,6995	1,0525
0,03047	0,9885	0,03012	0,08290	2,721	2,752	1,073
0,04227	0,984	0,04159	0,1168	2,763	2,8085	1,095
0,06790	0,974	0,06613	0,1969	2,900	2,978	1,161
0,09708	0,9625	0,09344	0,3021	3,113	3,2345	1,261
0,1220	0,953	0,1163	0,4117	3,3735	3,541	1,3805
0,1652	0,9365	0,1547	0,6439	3,8975	4,163	1,623
0,2275	0,9125	0,2076	1,1645	5,1175	5,6095	2,187
0,30725	0,882	0,2710	2,442	7,948	9,016	3,515
0,4007	0,8465	0,3392	5,8955	14,712	17,385	6,778
0,4575	0,825	0,3774	9,795	21,408	25,97	10,125

m-CRESOL : $P_{om} = 8,5$

m_e	m_s	P_m	P'_m/P_{om}
0,000866	0,007689	8,65	1,0175
0,002157	0,01860	8,625	1,0145
0,004363	0,03786	8,6775	1,0215
0,008232	0,07553	9,175	1,079
0,01272	0,12115	9,525	1,1205
0,02807	0,3136	11,17	1,314
0,04179	0,5522	13,21	1,554
0,06935	1,474	21,26	2,501
0,08554	2,718	31,78	3,7385
0,1018	4,525	44,15	5,194

p-ETHYLPHENOL : $P_{om} = 31,13$

m_e	m_s	P_m	P'_m/P_{om}
0,0008382	0,026805	31,99	1,0275
0,001611	0,05366	33,30	1,0695
0,0036535	0,1330	36,40	1,169
0,004664	0,1732	37,13	1,1925
0,0072355	0,3044	42,07	1,351
0,01102	0,5531	50,185	1,612
0,01610	1,1515	71,51	2,297

TABLEAU 14

Phénol dans le système Toluène-Eau

$$P_{om} = 1,972$$

m_e	f_e	m'_e	m_s	P_m	P'_m	P'_m/P_{om}
0,002970	0,999	0,002967	0,0059245	1,995	1,9965	1,0125
0,005871	0,998	0,005859	0,01175	1,991	1,9945	1,0115
0,01173	0,9955	0,01168	0,02364	2,016	2,024	1,0265
0,01759	0,993	0,01747	0,03565	2,0275	2,041	1,035
0,02348	0,991	0,02327	0,04818	2,052	2,0725	1,051
0,02625	0,990	0,02599	0,05388	2,053	2,0735	1,0515
0,029165	0,989	0,02884	0,06043	2,072	2,0945	1,062
0,03461	0,987	0,03416	0,07238	2,0905	2,118	1,074
0,045765	0,9825	0,04496	0,0975	2,1305	2,168	1,0995
0,04979	0,981	0,04884	0,1064	2,136	2,177	1,104
0,05641	0,9785	0,05520	0,1228	2,177	2,2245	1,128
0,09363	0,964	0,09026	0,2191	2,340	2,4265	1,2305
0,1320	0,949	0,12525	0,3366	2,550	2,686	1,362
0,1671	0,936	0,1564	0,4632	2,772	2,961	1,5015
0,2207	0,915	0,20195	0,7293	3,304	3,6095	1,8305
0,2649	0,898	0,2379	1,025	3,868	4,307	2,184
0,3372	0,879	0,2964	1,779	5,277	6,002	3,0435
0,4180	0,840	0,3511	3,7515	8,974	10,681	5,4165
0,4736	0,819	0,3879	6,553	13,835	16,89	8,5645

TABLEAU 15

Phénol dans le système Xylène -Eau

$$P_{om} = 1,585$$

m_e	f_e	m'_e	m_s	P_m	P'_m	P'_m/P_{om}
0,005656	0,998	0,005645	0,009171	1,6215	1,6245	1,025
0,011245	0,996	0,01120	0,01865	1,6155	1,622	1,0235
0,02213	0,9915	0,02194	0,03603	1,628	1,642	1,036
0,02666	0,990	0,02639	0,043985	1,6495	1,666	1,051
0,03351	0,987	0,033075	0,05583	1,666	1,688	1,065
0,04423	0,983	0,04348	0,07428	1,679	1,708	1,0775
0,05332	0,9795	0,05222	0,09128	1,712	1,7475	1,1025
0,08450	0,9675	0,08175	0,1517	1,795	1,855	1,1705
0,10175	0,960	0,09773	0,18765	1,844	1,9195	1,211
0,15225	0,9415	0,14335	0,3141	2,063	2,191	1,3825
0,20995	0,9195	0,19305	0,4922	2,344	2,5485	1,608
0,3088	0,8815	0,2722	0,9514	3,081	3,495	2,205
0,39815	0,8475	0,3374	1,7775	4,4645	5,2675	3,3235
0,49615	0,8105	0,4021	4,276	8,6185	10,634	6,709

Etant donné l'étendue du domaine de concentration exploré, nous avons dû tracer pour certains systèmes de partage deux graphiques-courbe générale et courbe de concentrations diluées - pour mieux faire apparaître les contours des variations dans la zone des concentrations très faible.

- De la dimérisation en solution très diluée. - Dans les solvants benzéniques, l'accroissement de P'_m/P_{om} des trois phénols étudiés semble s'effectuer linéairement avec m'_e (fig. 15bis, 16, 17, 18bis, et 19 bis) jusqu'à une activité thermodynamique d'environ 0,05 (tableau 16). On vérifie ainsi dans la zone des concentrations très diluées la formule (II) de dimérisation : $P'_m/P_{om} = 1 + 2 K_d \cdot P_{om} \cdot m'_e$ utilisée antérieurement par PHILBRICK (37) pour le partage du phénol entre l'eau d'une part et le benzène, le toluène, le chlorobenzène et le nitrobenzène d'autre part. Notons que dans le cas du benzène, nos résultats sont tout à fait conformes à ceux de l'auteur ; mais, avec le toluène comme solvant, PHILBRICK enregistre une dimérisation n'allant que jusqu'à une activité de 0,02 au lieu de 0,05 dans nos expériences. De même, la limite d'activité dans le nitrobenzène serait de 0,025, limite qu'il convient d'accepter avec certaines réserves.

Une activité limite phénolique de 0,05 environ a été encore estimée pour la validité de la formule II dans le cas de tétrachlorure de carbone. C'est dire que nous ne confirmons pas les résultats de BADGER et GREENOUGH (1) suivant lesquels la formule II serait encore applicable avec ce solvant jusqu'à 0,03 molaire en phénol dans la phase aqueuse (0,165 $\underline{a}$). Du reste, dans ce système de partage, la variation de P'_m/P_{om} en fonction de m'_e n'est jamais franchement linéaire, mais présente une courbe nettement convexe envers l'axe des m'_s ; la partie initiale, de faible courbure, peut à la rigueur être assimilée à une droite permettant de calculer une valeur approchée de K_d (tableau 16) dans la zone de concentration (en m'_e) très faible s'arrêtant à 0,04 (fig. 11 bis). Dans l'hexane et le cyclohexane, la variation de

TABLEAU 16

Activité limite pour la dimérisation idéale

SOLVA NT	K_d stoech.	K_d thermod.	<u>a</u> limite
		<u>PHENOL</u>	
CHLOROFORME	0,69	5,9	0,025
NITROBENZENE (a)	0,235	1,26	0,023
TETRACHLORURE DE CARBONE	1,52	6,9	0,038
BENZENE	0,432	5,05	0,0455
TOLUENE	0,545	5,4	0,0445
XYLENE	0,575	5,4	0,0475
CHLOROBENZENE (a)	0,716	5,6	0,081
		<u>m-CRESOL</u>	
BENZENE	0,557	6,86	0,060
		<u>p-ETHYLPHENOL</u>	
BENZENE	0,650	7,82	0,0445
		<u>ACIDE ACETIQUE</u>	
BENZENE	205	3250	-----
		<u>ACIDE BENZOIQUE</u>	
BENZENE (b)	169	2224	0,56-1
BENZENE (c)	310	2943	1

(a) Données de coefficient de partage de PHILBRICK (37)

(b & c) Données de coefficient de partage (b) de NERNST (35), (c) de SCHILOW et LEPIN (44), en molarités, recalculées en molalités et en fraction molaires en admettant l'additivité idéale des volumes molaires en mélange.

P'_m/P_{om} en fonction de m'_e présente de même une courbe convexe dont la partie initiale peut être regardée comme rectiligne (fig. 9 et 10); mais la très faible variation de P'_m/P_{om} dans cette zone, jointe à la précision insuffisante des résultats d'expérience par suite de la très faible solubilité du phénol dans ces solvants ($P_{om} = 0,2$) rend problématique tout essai d'application de la formule II.

Dans le chloroforme (et le nitrobenzène), l'activité limite pour la dimérisation semble être plus basse encore, aux environs de 0,025 a.

L'activité très basse limitant la dimérisation idéale des phénols contraste singulièrement avec la dimérisation des acides carboxyliques, qui se poursuit jusqu'à la saturation (a = 1) pour l'acide benzoïque dissous dans le benzène (20°C). (44)

En se tenant alors à la seule comparaison du phénol avec l'acide benzoïque dans le benzène, une hypothèse explicative peut être avancée suivant laquelle l'activité limitante de la dimérisation idéale serait égale au logarithme du quotient K_d/γ_{so} .

$$\text{Acide benzoïque : } \underline{a} \text{ limite} = 1, \quad \log. \frac{K_d}{\gamma_{so}} = 1$$

$$\text{Phénol : } \underline{a} \text{ limite} = 0,05, \quad \log. \frac{K_d}{\gamma_{so}} = 0,045$$

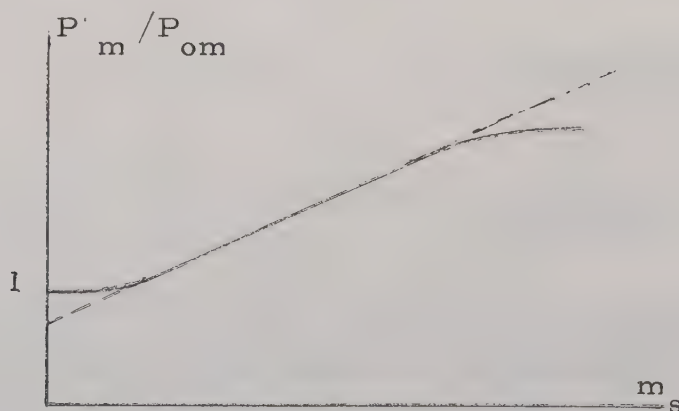
Autrement dit, la dimérisation idéale, dont l'aptitude est inscrite dans la constante d'association, a d'autant plus de chance de se poursuivre idéalement que le soluté monomérique est plus soluble au départ dans le solvant considéré.

La relation invoqué ne saurait être trop généralisée; elle semble s'appliquer rigoureusement aux composés polaires à noyau benzénique quand donc l'interaction de la partie non polaire du soluté associable est idéale avec le solvant; elle ne s'applique déjà plus dans le nitrobenzène comme solvant qui forme des complexes stables avec le phénol. Nos recherches continuent en vue d'une plus grande généralisation.

A noter encore que, dans les cas où les résultats de partage des phénols semblent vérifier la formule de dimérisation, P'_m/P_{om} peut être linéarisée en fonction à la fois de m_s et de $m_m = P_{om} \cdot m'_e$, contrairement aux acides carboxyliques, linéarisables uniquement en fonction de m_m . Ceci s'explique simplement par le fait que, dans le cas des phénols, la constante de dimérisation étant très faible, le solvant au départ contient presque exclusivement des monomères, et $m_m \simeq m_s$; dans le cas des acides carboxyliques, par contre, K_d étant très élevé m_m devient rapidement très différent de m_s , même en solution diluée.

Allure générale de la variation du coefficient d'activité en fonction de la concentration. -

D'une manière générale, l'allure de variation de P'_m/P_{om} en fonction de la concentration phénolique dans le solvant, m_s , peut être schématisée d'après l'ensemble des courbes (fig. 9 à 19) par une sigmoïde représentée dans le graphique ci-dessous :



Trois zones de concentrations se trouvent ainsi délimitées dans lesquelles l'allure de la courbe de variation est successivement convexe, rectiligne, puis concave envers l'axe des m_s . Ces trois zones de concentrations dans les différents systèmes de partage sont délimitées dans le tableau 17. Nous y avons également indiqué les concentrations limites en m_s pour lesquelles a été vérifiée la formule de dimérisation, concentrations qui se situent pour

TABLEAU 17

Zone de concentration en m_s correspondant aux trois parties de la courbe de variation sigmoïde de P^s/P^m en fonction de m_s

Zone de dimérisation
en m_s

Convexe

Rectiligne

Concave

0 →

0 →

→

P H E N O L

HEXANE	----	0,09	0,2	----
CYCLOHEXANE	----	0,11	0,37	----
TETRACHLORURE DE CARBONE	0,016	0,07	1,2	10,1
TRICHLORETHYLENE (a)	----	0,074	0,74	----
TETRACHLORETHANE (a)	----	-----	0,04 - 0,45	----
PENTACHLORETHANE (a)	----	0,066	0,77	----
CHLOROFORME	0,05	0,10	0,9	9,4
BENZENE	0,15	0,25	2,4	9,8
TOLUENE	0,10	0,22	3,75	6,55
XYLENE	0,09	0,19	4,27	----

m- C R E S O L

TETRACHLORURE DE CARBONE	----	0,04	0,47	1,07
BENZENE	0,12	0,02	2,72	4,5

p - E T H Y L P H E N O L

BENZENE	0,017	-----	0,03 - 1,51	-----
---------	-------	-------	-------------	-------

(a) Données de coefficient de partage d'HERZ et RATHMANN (19) en molarités, recalculées en molalités en admettant l'additivité idéale des volumes molaires en mélange.

la plupart des cas dans la première moitié de la portion initiale convexe de la courbe sigmoïde.

L'examen du tableau met en évidence que suivant le domaine de concentrations exploré (ou explorable) on obtient des sigmoïdes plus ou moins complètes ; ainsi, dans le cas de l'hexane et du cyclohexane, en raison de la faible solubilité du phénol, les plus fortes concentrations obtenues, approchant la saturation, sont encore trop faible pour faire apparaître le tronçon final concave de ^{la} sigmoïde; dans le cas de l'éthylphénol en système de partage benzène-eau, l'absence de la partie initiale convexe s'explique par le fait que le coefficient de partage de valeur très élevée ne nous a pas permis d'explorer la zone des faibles concentrations en m_s .

Signalons que dans le cas des dérivés benzéniques et du chloroforme (fig. 13 bis, 15 bis, 18 bis et 19 bis) la convexité initiale de la sigmoïde est très peu accentuée, la courbe pouvant alors être assimilée à une première droite partant de l'origine et de pente inférieure à celle de la droite tracée pour les concentrations appartenant à la partie dite rectiligne de la courbe sigmoïde. Nous n'avons cependant pas considéré cette linéarité comme différenciant qualitativement les solvants benzéniques et le chloroforme de l'hexane, du cyclohexane et du tétrachlorure de carbone pour lesquels la convexité initiale est tout à fait nette.

La partie rectiligne médiane de la sigmoïde a été obtenue pour tous les systèmes de partage étudiés dans des zones de concentrations moyennes toujours assez larges, sauf dans le cas de l'hexane et du cyclohexane pour les raisons déjà invoquées pour justifier l'absence de la partie concave. Il en ressort immédiatement que le facteur limitant la linéarité de l'augmentation de P'_m/P_{om} en fonction de m_s n'est certainement pas l'activité. Il ne semble pas non plus, comme en témoignent les valeurs de m_s indiquées dans la troisième colonne du tableau 17 que ce soit la concentration phénolique atteinte dans le solvant ; ces valeurs sont en effet assez différentes d'un solvant à l'autre, augmentant en particulier très nettement dans le cas des dérivés benzéniques avec le degré de substitution méthylique.

La partie rectiligne médiane de la sigmoïde obéit à la relation $\frac{P'_m}{P_{om}} = A_m + B_m \cdot m_s$ (formule VIII) dans laquelle A_m est une valeur toujours un peu inférieure à 1 : en effet, la valeur de P_{om} extrapolable à partir de la droite médiane de la sigmoïde est inférieure à celle obtenue expérimentalement dans la zone des concentrations très faibles : $A_m = \frac{P_{om} \text{ apparent}}{P_{om} \text{ réel}}$; il s'en suit que dans les systèmes de partage pour lesquels on ne possède pas de résultats correspondant à la zone des faibles concentrations, la formule de la droite est simplement : $\frac{P'_m}{P_{om} \text{ apparent}} = 1 + \frac{B_m}{A_m} \cdot m_s$. Tel est le cas en particulier des droites tracées à l'aide des résultats obtenus par HERZ et RATHMANN (19) pour le partage du phénol entre l'eau d'une part et le trichloréthylène, le tétrachloréthane et le pentachloréthane d'autre part ; aussi, pour faciliter des comparaisons éventuelles, nous avons fait figurer dans le tableau 18 les valeurs des constantes de la formule VIII sous leur forme initiale ainsi que celles obtenues en utilisant le P_{om} d'extrapolation apparente.

Etant donné l'importance capitale de la relation linéaire VIII pour l'interprétation de nos résultats, nous avons tenu à tracer également les courbes sigmoïdes de variation de $\frac{P'_x}{P_{ox}}$ en fonction de x_s dont la partie rectiligne médiane obéit à la relation $\frac{P'_x}{P_{ox}} = A_x + B_x \cdot x_s$. Les constantes de cette formule sont aussi rapportées dans le tableau 18.

Essais d'application des formules de multimérisation autres que celle relative à la dimérisation idéale.

La linéarisation proposée en fonction de m_s n'étant de toute façon rigoureuse que dans une zone intermédiaire de concentrations, nous avons tenté d'appliquer à nos résultats les différentes formules applicables à des coefficients de partage, proposées par les auteurs pour divers modes de multimérisation, en vue d'embrasser éventuellement un domaine plus large de concentrations ; il s'agit notamment des formules III, IV et V précédemment indiquées dans le tableau 4.

TABLEAU 18

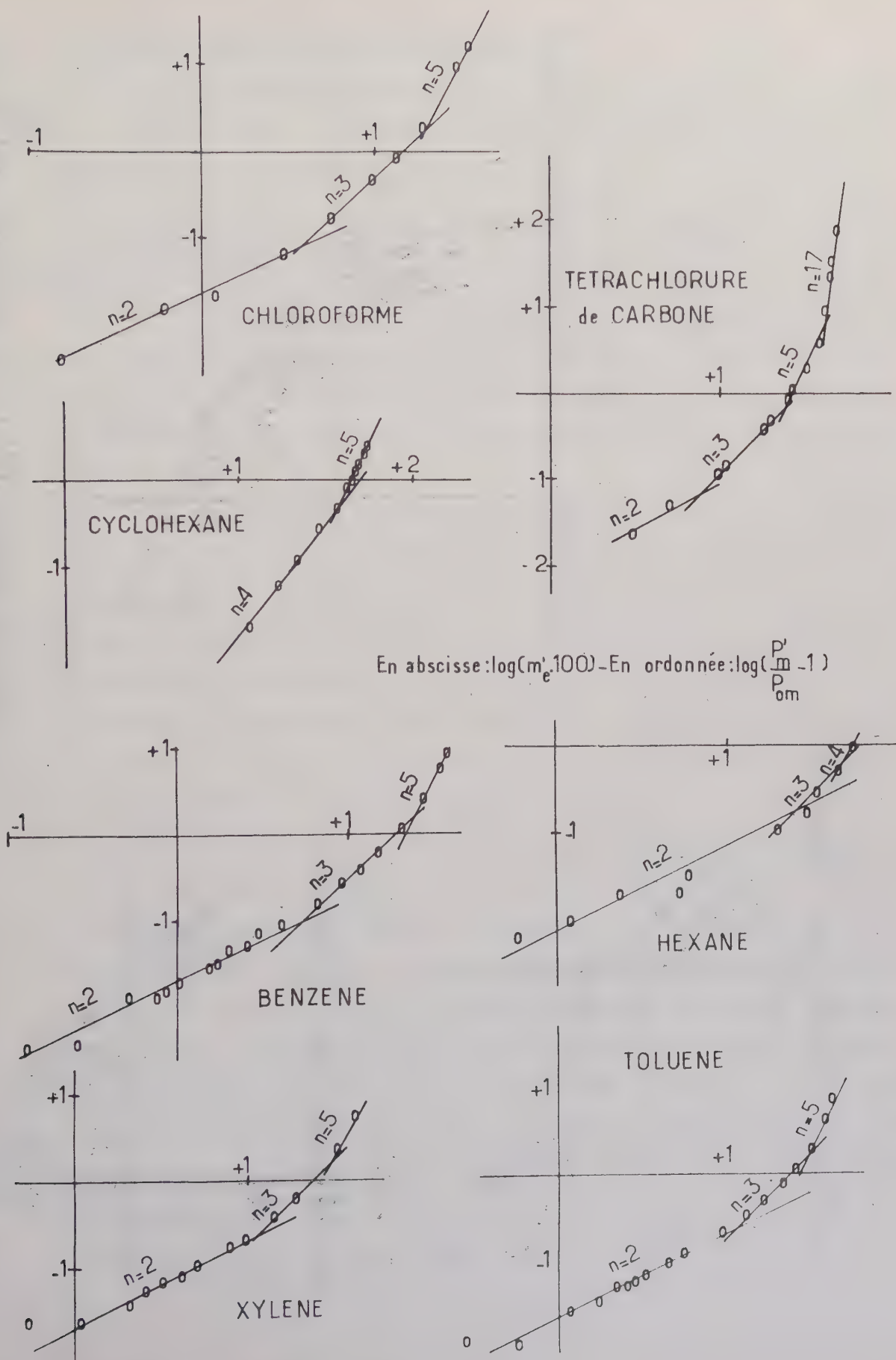
Constantes de la formule VIII

SOLVANT	$P'_m/P_{om} = A_m + B_m \cdot m_s$				$P'_x/P_{ox} = A_x + B_x \cdot x_s$			
	P_{om}	A_m	B_m	$P_{om} \text{ extr. } B_m/A_m$	P_{ox}	A_x	B_x	$P_{ox} \text{ extr. } B_x/A_x$
PHENOL								
HEXANE	0,1933	0,78	5,545	0,1508 7,11	0,925	0,78	65,2	0,721 83,6
CYCLOHEXANE	0,2020	0,66	7,30	0,1333 11,06	0,943	0,66	87	0,622 131,8
CCl ₄	0,296	0,80	7,62	0,237 9,525	2,535	0,80	49	2,028 61,25
CHLOROFORME	1,510	0,94	2,27	1,419 2,415	9,95	0,94	18,3	9,35 19,5
TRICHLORÉTHYLENE (a)	-----	-----	-----	0,54 4,64	-----	-----	-----	4,2 32,7
PENTACHLORÉTHANE (a)	-----	-----	-----	0,60 4,30	-----	-----	-----	6,9 19,7
TETRACHLORÉTHANE (a)	-----	-----	-----	1,60 1,99	-----	-----	-----	15 10,8
BENZENE	2,565	0,94	1,065	2,411 1,135	11,12	0,95	12,5	10,565 13,16
TOLUENE	1,972	0,97	1,185	1,913 1,22	10,08	0,97	11,9	9,78 12,27
XYLENE	1,585	0,96	1,34	1,522 1,395	9,33	0,96	11,65	8,96 12,135
m-CRESOL								
CCl ₄	1,154	0,85	7,88	0,981 9,27	9,85	0,85	50,9	8,37 59,9
BENZENE	8,50	0,99	1,0235	8,415 1,034	37,45	0,98	11,9	36,7 12,1
p-ETHYLPHENOL								
BENZENE	-----	-----	-----	31,13 1,128	-----	-----	-----	135 13,6

(a) Données de coefficient de partage d'HERZ et RATHMANN (19) en molarités, recalculés en molalités et en fractions molaires en admettant l'additivité idéale des volumes molaires en mélange.

Fig. 20

DEGRE DE POLYMERISATION DU PHENOL



DEGRE DE POLYMERISATION DU m-CRESOL ET DU p-ETHYLPHENOL

p-ETHYLPHENOL dans BENZENE

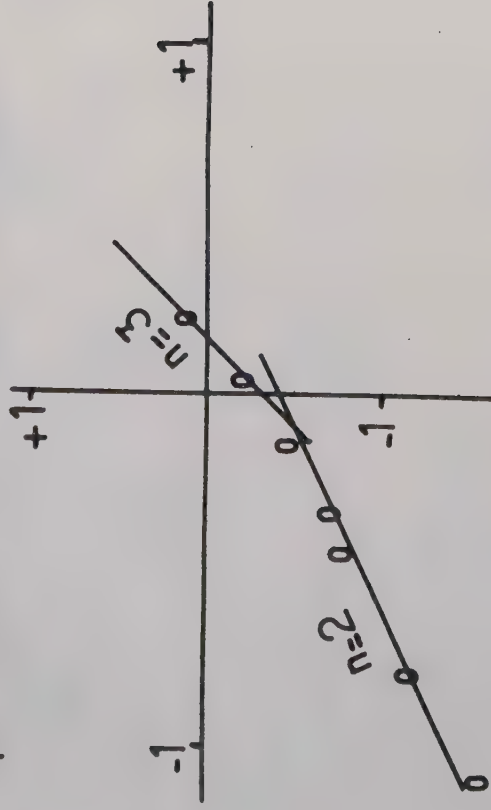
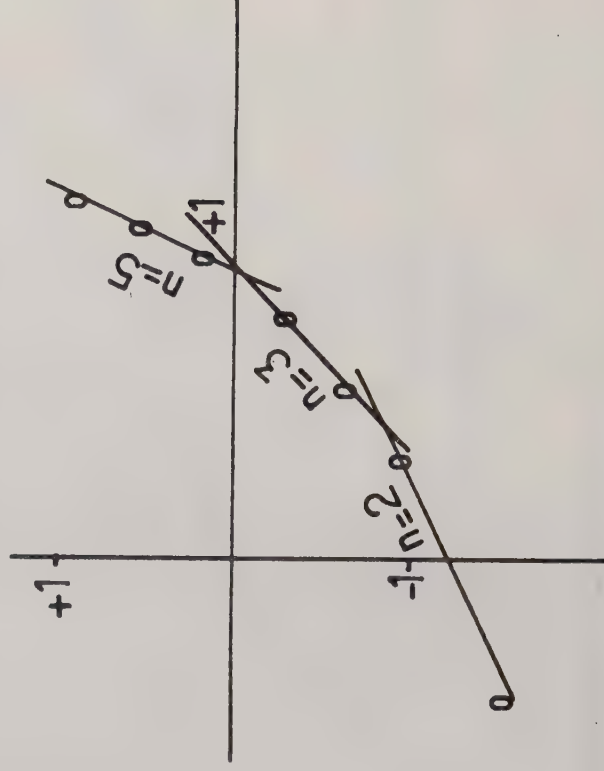
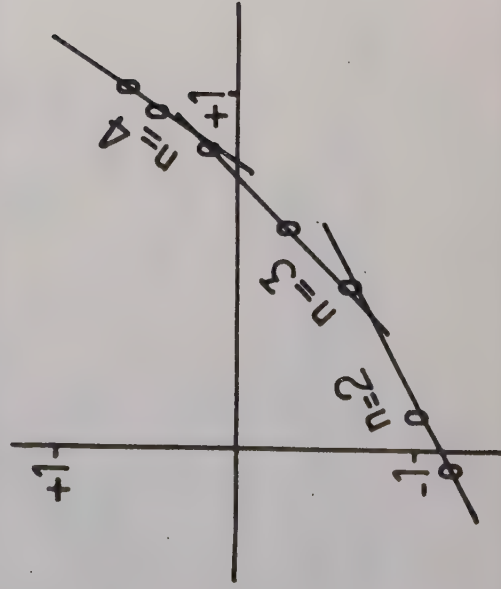


Fig. 21

m-CRESOL dans TETRACHLORURE de C



m-CRESOL dans BENZENE



En abscisse: $\log(m_e/100)$ – En ordonnée: $\log(\frac{P}{P_{om}} - 1)$

1 - Essai d'application de la formule III.

Cette formule qui suppose l'existence d'un équilibre monomères ~~multimères~~ multimères d'ordre quelconque n , s'écrit :

$$P'_m = P_{om} + n \cdot K_n \cdot P_{om}^n \cdot m_e^{n-1}$$

Nous l'avons utilisée sous sa forme logarithmique (formule III bis) permettant de vérifier aisément si l'on a affaire à ce type d'équilibre, et si oui, d'en déterminer rapidement le degré de multimérisation; dans notre mode de représentation des résultats, la formule d'application serait :

$$\text{Log} (P'_m / P_{om} - 1) = \text{Log } n \cdot K_n + (n - 1) \text{Log } P_{om} + (n-1) \text{Log } m_e,$$

se vérifiant par la variation linéaire de $\text{Log} (P'_m / P_{om} - 1)$ en fonction de $\text{Log } m_e$.

Or, les graphiques 20 et 21 ne vérifient nullement la linéarité postulée ; sans doute est-il toujours possible d'obtenir des portions linéaires limitées de pente 1, 2, 3 etc qui pourraient correspondre à la formation de dimères, trimères etc, mais il est peu vraisemblable que l'on passe brusquement d'un type de multimère à un autre avec l'accroissement de la concentration ; on est amené plutôt à admettre, dans l'hypothèse de l'association moléculaire idéale, que l'on a affaire à un mélange de complexes de différents degrés de multimérisation.

Ceci étant, il s'en suit que lorsque les résultats de partage sont obtenus dans un intervalle de concentration limité, il peut arriver que l'on soit tenté de conclure indûment à l'existence d'un seul type de multimère en équilibre avec les monomères ; tel est le cas notamment des résultats obtenus par ENDO (10) pour le partage du phénol en système benzène-eau dans une zone de concentrations correspondant exactement à celle pour laquelle l'application de la formule III permet de dégager une valeur de n égale à 3 ; et l'auteur de conclure que le phénol s'associe exclusivement sous forme de trimère dans le benzène (dans cette zone de concentrations tout au moins).

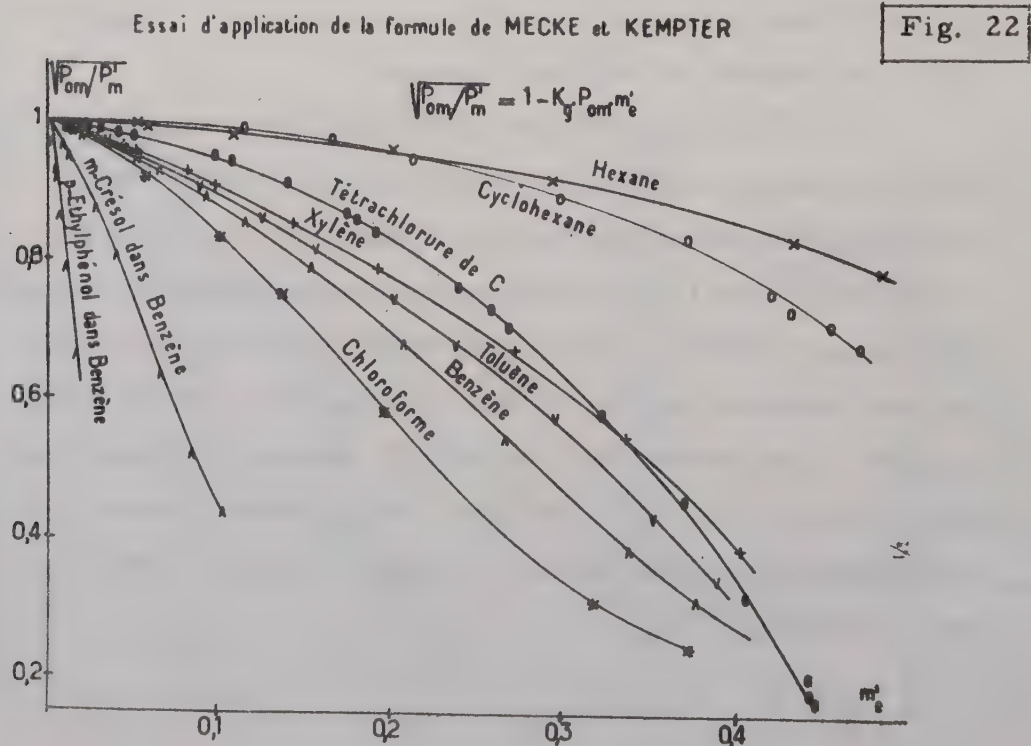
- 2 - Essai d'application de la formule IV. -

Cette formule établie par KEMPTER et MECKE (23) à partir des données de spectroscopie IR, suppose que le soluté associé se trouve sous forme de multimètres de tous degrés, chacun d'eux s'associant avec un monomère pour donner un multimètre de degré supérieur, tous les équilibres étant régis par des constantes d'association de valeur identique.

Appliquée aux données de coefficient de partage, la formule de KEMPTER et MECKE prend la forme :

$$\sqrt{P_{om}/P'_m} = 1 - K_g \cdot P_{om} \cdot m'_e$$

Le graphique 22 montre que la variation de $\sqrt{P_{om}/P'_m}$ en fonction de m'_e n'est pas linéaire. Le moins qu'on puisse dire, c'est que si le phénol s'associe en multimètres suivant le mode postulé, les constantes d'association ne sont certainement pas toutes identiques.



- 3 - Essai d'application d'une formule de multimérisation avec deux constantes d'association. -

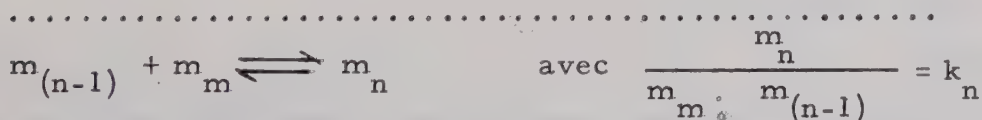
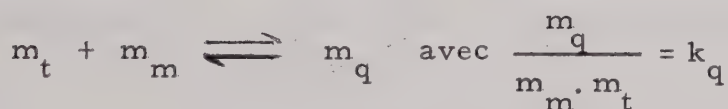
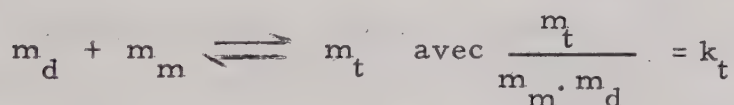
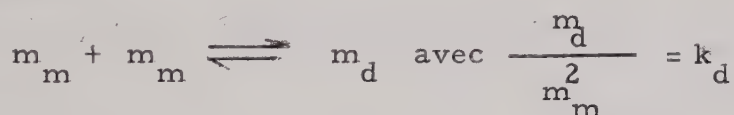
La formule de COGGESHALL et SAIER (6) établie par les auteurs pour des résultats de spectroscopie (formule V) se révèle d'application malaisée et peu sûre de par sa complexité et parce qu'elle ne permet pas d'en déduire graphiquement les deux constantes de multimérisation. Nous avons alors tenté d'établir une relation plus simple et mieux adaptée à nos résultats de coefficient de partage.

$$\text{Soit : } m_s = m_m + 2m_d + 3m_t + 4m_q + \dots n m_n.$$

en divisant par m_m :

$$\frac{m_s}{m_m} = \frac{P'_m}{P_{om}} = 1 + \frac{2m_d}{m_m} + \frac{3m_t}{m_m} + \frac{4m_q}{m_m} + \dots n \frac{m_n}{m_m}$$

Considérons les équilibres d'association successifs dans la phase organique :



Si l'on admet que toutes les constantes sont égales à l'exception de celle relative à la dimérisation :

$$k_d = K_d \quad k_t = k_q = \dots k_n = K_p$$

on peut écrire :

$$\frac{P'_m}{P_{om}} = 1 + 2 K_d m_m + 3 K_p m_d + 4 K_p m_t + \dots n K_p m_{(n-1)}$$

$$\frac{P'_m}{P_{om}} = 1 + 2K_d m_m - 2K_p m_p + 2K_p m_m + 3K_p m_d + \text{etc.}$$

$$\frac{P'_m}{P_{om}} = 1 + 2m_m (K_d - K_p) + K_p (2m_m + 3m_d + 4m_t + \dots + n m_{(n-1)})$$

$$\frac{P'_m}{P_{om}} = 1 + 2m_m (K_d - K_p) + K_p (m_m + 2m_d + 3m_t + \dots + (n-1)m_{(n-1)} + m_m + m_d + m_t + \dots + m_{(n-1)})$$

$$\text{or } m_m + 2m_d + 3m_t + \dots + n m_n = m_s$$

$$m_m + m_d + m_t + \dots + m_n = m_r \text{ (concentration en nombre réel de molécules).}$$

En négligeant le terme en m_n on a :

$$\frac{P'_m}{P_{om}} = 1 + K_p (m_s + m_r) + 2m_m (K_d - K_p), \text{ et puisque } m_m = P_{om} \cdot m'_e$$

$$\frac{P'_m}{P_{om}} = 1 + K_p (m_s + m_r) + 2P_{om} \cdot m'_e (K_d - K_p) \quad (\text{formule IX})$$

Pour pouvoir déterminer graphiquement K_d et K_p , la formule est mise sous la forme :

$$\frac{P'_m - P_{om}}{2P_{om} \cdot m'_e} = K_p \left(\frac{m_s + m_r}{2P_{om} \cdot m'_e} - 1 \right) + K_d \quad (\text{formule IX bis})$$

Il suffit alors de porter $\frac{m_s + m_r}{2P_{om} \cdot m'_e} - 1$ en fonction de

$$\frac{P'_m - P_{om}}{2P_{om}^2 \cdot m'_e} \quad \text{pour avoir } K_d \text{ et } K_p.$$

L'application de cette formule à nos résultats de coefficient de partage se heurte à la difficulté due à l'ignorance de la valeur de m_r , que nous ne pouvons obtenir que par la voie de certaines approximations et tâtonnements.

Aussi avons nous essayé de voir si cette formule, pouvait rendre compte qualitativement de l'allure sigmoïde de nos courbes de variation de

P'_m/P_{om} en fonction de m_s en réécrivant la formule IX sous la forme :

$$\frac{P'_m}{P_{om}} = 1 + 2 K_p \cdot m_s - (K_p (m_s - m_r) + 2P_{om} \cdot m'_e (K_p - K_d))$$

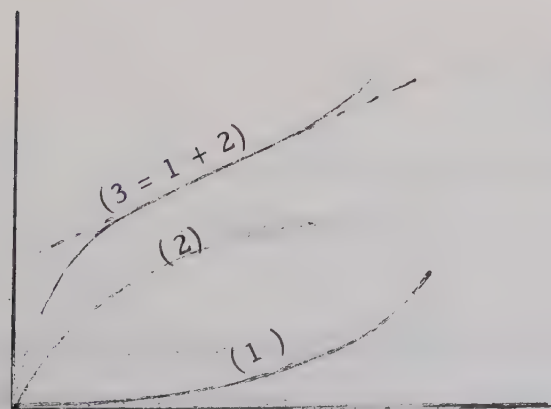
On voit alors que pour que P'_m/P_{om} soit fonction linéaire de m_s (formule VIII) il faudrait que la somme des deux termes $K_p (m_s - m_r)$ et $2P_{om} \cdot m'_e (K_p - K_d)$ varie avec m_s suivant une relation linéaire :

$$K_p (m_s - m_r) + 2P_{om} \cdot m'_e (K_p - K_d) = b \cdot m_s + c$$

Examinons alors séparément le mode de variation de chacun des deux termes en fonction de m_s :

- la différence $m_s - m_r$ augmentant de plus en plus avec la concentration, le terme $K_p (m_s - m_r)$, positif, évolue avec m_s suivant une courbe convexe (courbe 1 dans le graphique ci-dessous).

- le terme $2P_{om} \cdot m'_e (K_p - K_d)$, positif également si l'on admet $K_d < K_p$ (comme l'on fait les auteurs qui envisagent deux constantes d'association) augmente de moins en moins rapidement avec la concentration puisque les monomères deviennent de moins en moins nombreux par rapport au nombre total des molécules, d'où une courbe concave pour la variation en fonction de m_s (courbe 2 dans le graphique ci-dessous)



Dans la zone des concentrations assez faibles pour que m_s soit très peu différent de m_r , le terme $2P_{om} \cdot m'_e (K_p - K_d)$ doit être prédominant, d'où l'allure initiale convexe de nos courbes (l'allure de variation du terme considéré est algébriquement inversée puisque ce terme est à retrancher). Pour les concentrations plus élevées par contre, c'est le terme $K_p (m_s - m_r)$ qui l'emporte d'où l'allure finale concave de nos courbes.

Il est alors possible, comme le montre le graphique (courbe 3) que la somme des deux termes puisse dans une certaine zone de concentrations varier linéairement avec m_s suivant l'équation indiquée dont les deux constantes b et c seraient des nombres positifs.

La formule IX s'écrit alors :

$$\frac{P'_m}{P_{om}} = (1 - c) + (2K_p - b) m_s = A_m + B_m \cdot m_s$$

dans ce cas, la constante B_m dégagée à l'aide de la formule VIII, serait égale à $2K_p - b$.

Pour pouvoir calculer K_d et K_p à l'aide de la formule IX, nous avons admis que pour les concentrations faibles, m_r n'est pas trop différent de m_s en ce sens que $m_s + m_r \approx 2 m_s$

La formule IX bis devient alors :

$$\frac{P'_m - P_{om}}{2P_{om}^2 \cdot m'_e} = K_p \left(\frac{m_s}{P_{om} \cdot m'_e} - 1 \right) + K_d$$

$$\frac{P'_m - P_{om}}{2P_{om}^2 \cdot m'_e} = K_p \left(\frac{P'_m}{P_{om}} - 1 \right) + K_d$$

Portant alors $\frac{P'_m}{P_{om}} - 1$ en fonction de $\frac{P'_m - P_{om}}{2P_{om}^2 \cdot m'_e}$

nous avons obtenu des courbes concaves envers l'axe des abscisses mais pouvant au début être assimilées à des droites dont les équations nous ont permis de calculer les valeurs de K_d et de K_p rapportées dans les 2èmes

TABLEAU 19

Valeurs de K_d et K_p calculées à l'aide de la formule IXbis

	Valeurs initiales		Valeurs corrigées		Valeurs finales		Limites de validité	
	K_d	K_p	K_d	K_p	K_d	K_p	m_e	m_s
<u>PHENOL</u>							<u>de 0 à</u>	
HEXANE	0,9	3,95	0,9	6,36	0,9	6,36	0,11-0,20	0,02-0,04
CYCLOHEXANE	0,9	4,70	0,9	7,25	----	----	-----	-----
CCl_4	1,4	5,55	1,4	8,5	1,4	8,0	0,19-0,24	0,08-0,12
CHLOROFORME	0,53	2,64	0,53	3,95	0,56	3	0,10-0,14	0,22-0,37
BENZENE	0,36	0,755	0,37	0,985	0,37	0,96	0,15-0,21	0,64-1,16
TOLUENE	0,485	0,80	0,485	0,99	0,485	0,98	0,24-0,30	1,02-1,78
XYLENE	0,50	1,00	0,50	1,23	0,50	1,20	0,19-0,27	0,49-0,95
<u>m-CRESOL</u>								
CCl_4	2,1	5	2	7,74	2	7,3	0,07-0,09	0,21-0,47
BENZENE	0,5	0,5	0,49	0,76	0,49	0,74	0,04-0,07	0,5-1,5
<u>p-ETHYLPHENOL</u>								
BENZENE	0,57	0,56	0,57	0,76	0,57	0,74	0,01-0,02	0,55-1,15

et 3 ème colonnes du tableau 19.

Ces valeurs ne sont qu'approchées par suite du remplacement de m_r par m_s , mais elles nous ont permis de calculer à l'aide des équations d'équilibre des valeurs de m_r , également approchées mais permettant une nouvelle détermination graphique plus exacte des constantes (colonnes 4 et 5 du tableau 19). K_d n'est en général pas modifié du fait de la correction relative à m_r ; K_p augmente par contre de façon importante; notons que si la première valeur calculée de K_p est inférieure à la valeur réelle (puisque $m_r < m_s$) la deuxième valeur lui est au contraire supérieure, puisque les valeurs de m_r sont calculées avec K_p trop faible. La réelle valeur de K_p est donc comprise entre celles obtenues par les deux déterminations d'approche. Pour l'obtenir avec plus d'exactitude, nous avons procédé par tâtonnement en calculant $m_s = m_m + 2m_d + 3m_t \dots \dots$ à partir de $m_m (=P_{om} m'_e)$ et des équations d'équilibre jusqu'à ce que les valeurs calculées correspondent aux valeurs expérimentales (colonnes 6 et 7 du tableau 19)

Examen comparatif des différentes formules d'auto-association proposées. -

De toutes les hypothèses faites concernant les divers modes d'association idéale possible, la mieux vérifiée dans le cas du phénol est certainement celle représentée par la formule IX qui envisage la multimérisation avec deux valeurs différentes pour les constantes d'équilibre, une pour la constante de dimérisation et l'autre pour les constantes relatives aux équilibres supérieurs. Les zones de concentrations vérifiant cette formule sont en effet nettement plus étendues que celles vérifiant les formules II et IV. Elle permet en outre de prévoir, qualitativement du moins, pour les courbes de variation de P'_m/P_{om} en fonction de m_s une allure de variation sigmoïde. Cependant la formule IX demeure incapable de rendre compte de l'augmentation strictement linéaire, observée pour le coefficient de partage en fonction de m_s sur un parcours relativement long des concentrations expérimentées. Ce qui nous autorise à abandonner définitivement les essais de formulation des auteurs pour élaborer plus à fond la formule (VIII) proposée par nous.

Formulation du phénomène d'auto-lyotropie. -

Précisons ici que la variation autotrope fondamentale de $1/f_s$ avec x_s , s'écrit :

$$\frac{P'_x}{P_{ox}} f_1 = 1 + Cte x_s f_1$$

ou
$$\frac{P'_x}{P_{ox}} = \frac{1}{f_1} + Cte x_s$$

Ceci si le processus d'auto-lyotropie était idéal dès les plus faibles concentrations, c'est-à-dire si P_{ox} demeurerait constant dans cette zone de concentration.

En réalité, P_{ox} varie au début suivant une fonction hyperbolique, tendant vers une nouvelle valeur limite constante, si bien que nous pouvons écrire :

$$\frac{P'_x}{P_{ox}} \cdot f_1 = 1 - \frac{1-A'}{\frac{P'_x}{P_{ox}} \cdot f_1 - 1} \left(\frac{P'_x}{P_{ox}} f_1 - 1 \right) + B \cdot x_s \cdot f_1 \quad (\text{formule VIII bis})$$

Lorsque $\frac{P'_x}{P_{ox}} \cdot f_1 - 1$ devient suffisamment grand pour que α puisse être négligé par rapport :

$$\frac{P'_x}{P_{ox}} \cdot f_1 = A' + B \cdot x_s \cdot f_1 \quad \text{ou} \quad \frac{P'_x}{P_{ox}} + B \cdot x_s$$

En utilisant les valeurs de B précédemment obtenues (tableau 18) à l'aide de la formule VIII non élaborée, les deux constantes A' et α ont pu être graphiquement déterminées dans le cas de l'hexane, du cyclohexane et du tétrachlorure de carbone (solvants non polaires et non complexants) à l'aide de la formule VIII bis réécrite en considérant $1/f_1 \simeq 1$ (ce qui est permis encore dans cette zone de concentration).

$$\frac{(P'_x/P_{ox} - 1)}{B \cdot x_s - (P'_x/P_{ox} - 1)} = \frac{\alpha}{1 - A'} + \frac{1}{1 - A'} (P'_x/P_{ox} - 1) \quad (\text{VIII ter})$$

TABLEAU 20
 Constantes A' et α

<u>SOLVANT</u>	<u>α</u>	<u>A'</u> <u>Formule VIII bis</u>	<u>A</u> <u>formule VIII</u>
HEXANE	0,104	0,72	0,78
CYCLHOXANE	0,0365	0,645	0,66
TETRACHLORURE de CARBONE	0,088	0,76	0,80

Les valeurs de la constante A' calculées à l'aide de la formule VIII ter sont rapportées dans le tableau 20 et comparées aux valeurs expérimentales de A obtenues par application de la formule VIII ; les légères différences montrent que la formule VIII ter, rend compte d'une manière suffisamment approchée des résultats obtenus dans les zones de faibles et moyennes concentrations ; notons encore que les différences constatées entre les valeurs de A' et A sont sans doute en liaison avec l'approximation faite concernant $1/f_1 \simeq 1$.

Quant aux autres solvants plus complexants (liquides benzéniques, chloroforme), l'accroissement initial de P'_x/P_{ox} est trop faible en général (parce que contrecarré en partie par la décroissance due à la désolvation) pour pouvoir en dégager avec quelques certitudes les constantes α et A.

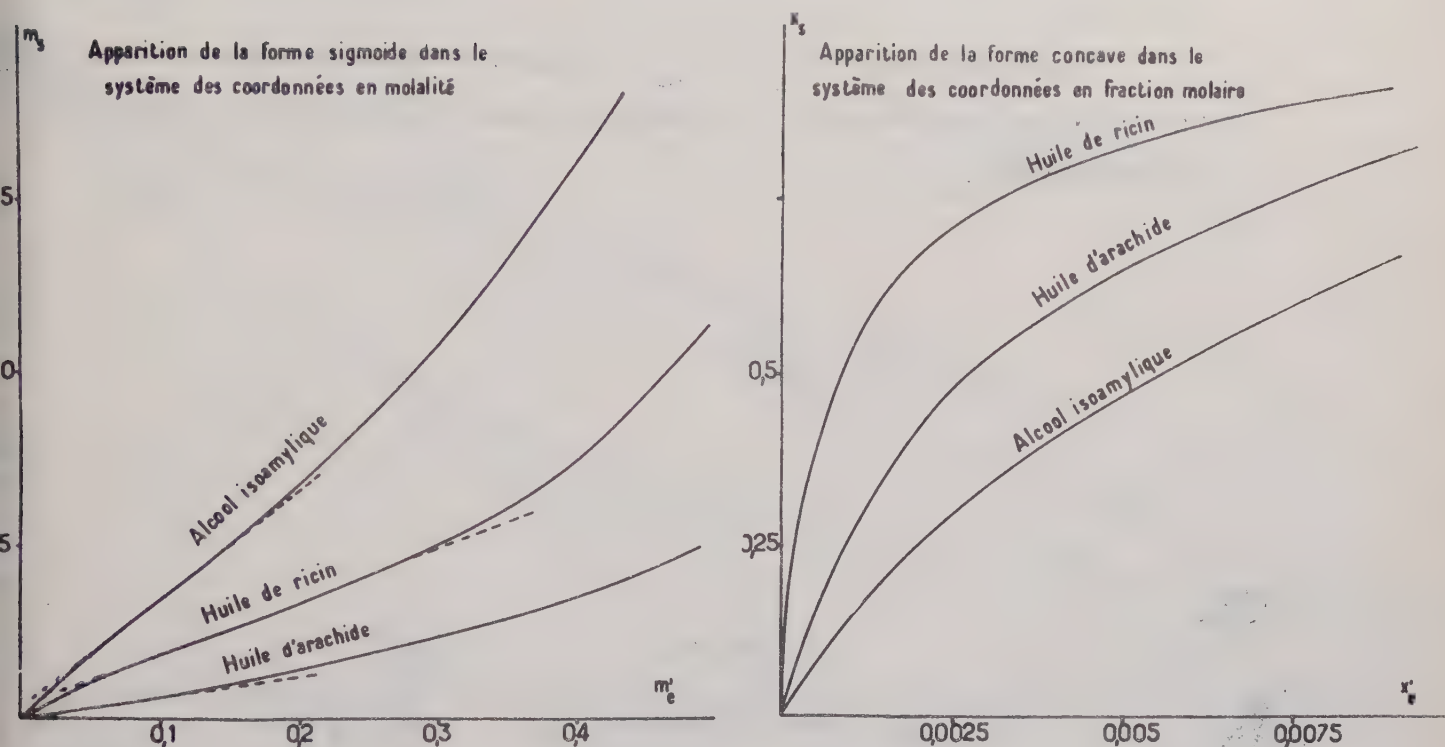
II. Solvants dans lesquels le soluté présente des déviations négatives par rapport à la loi de Raoult ($\gamma_{so} < 1$).

Les résultats rapportés, concernant l'alcool isoamylique, l'huile d'arachide et l'huile de ricin, sont consignés dans les tableaux 21, 22 et 23. Les concentrations y sont données à la fois en molalité et en fraction molaire car le mode d'expression intervient ici grandement sur le sens même

Isothermes de partage SOLVANTS POLAIRES-EAU

du PHENOL

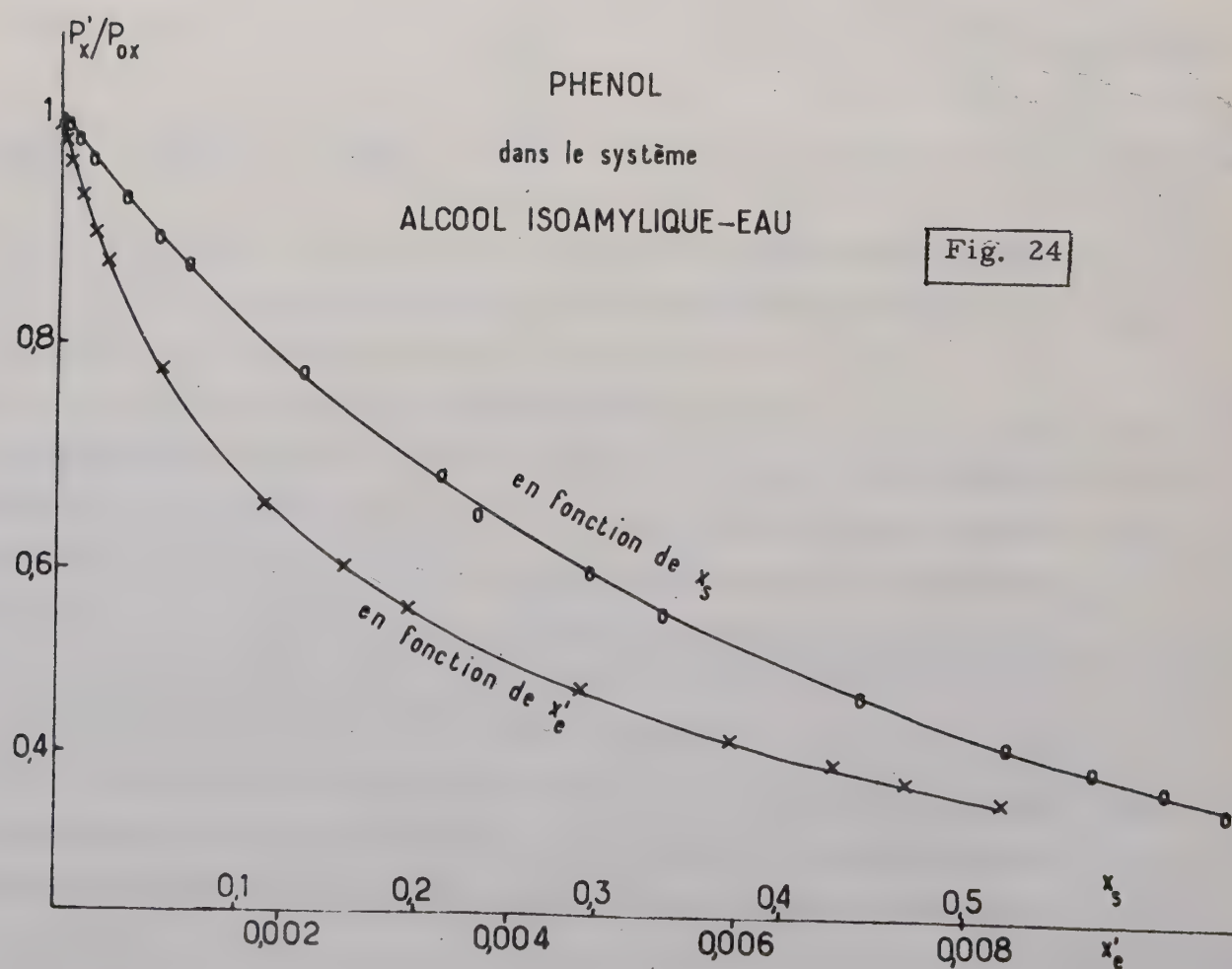
Fig. 23



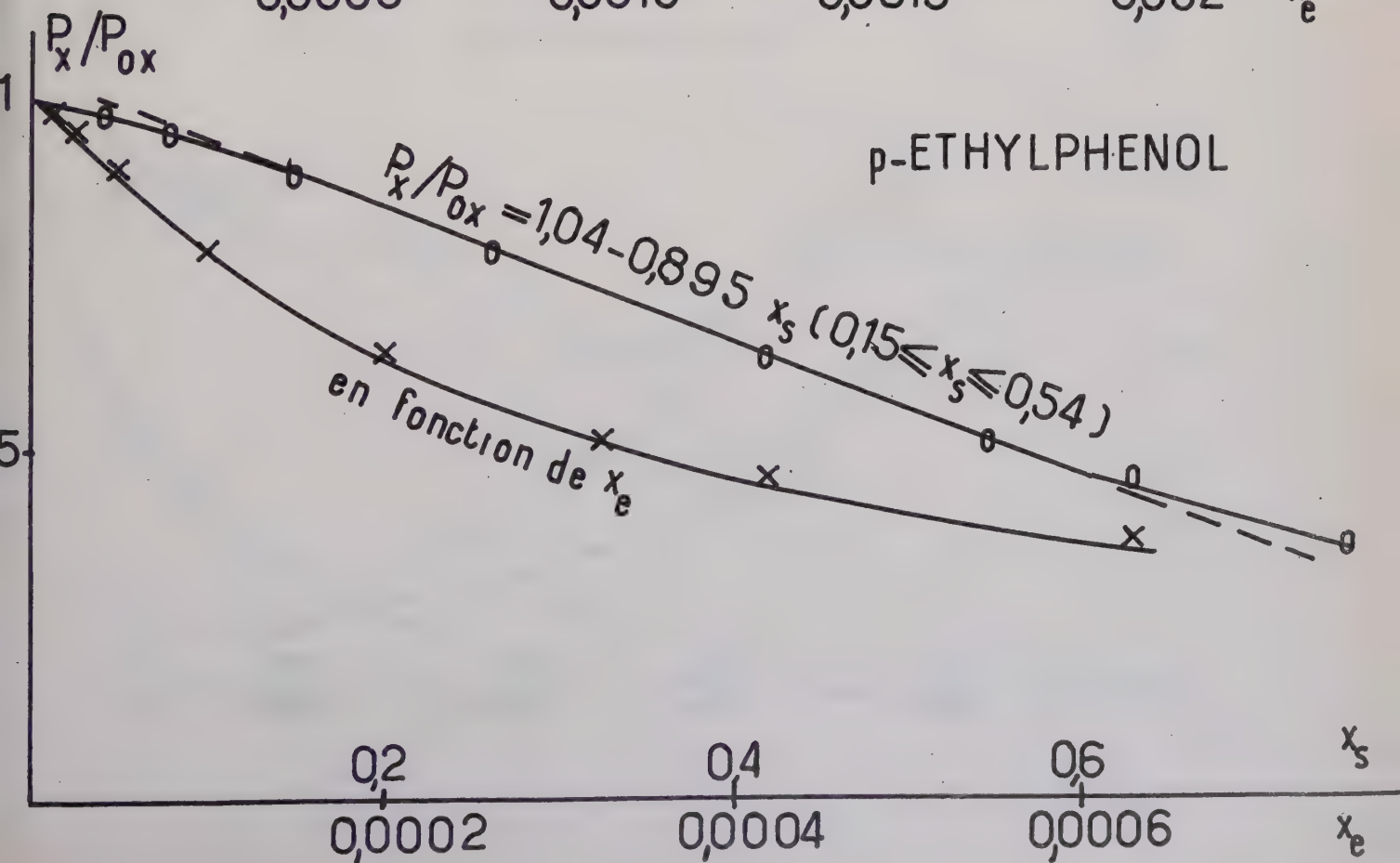
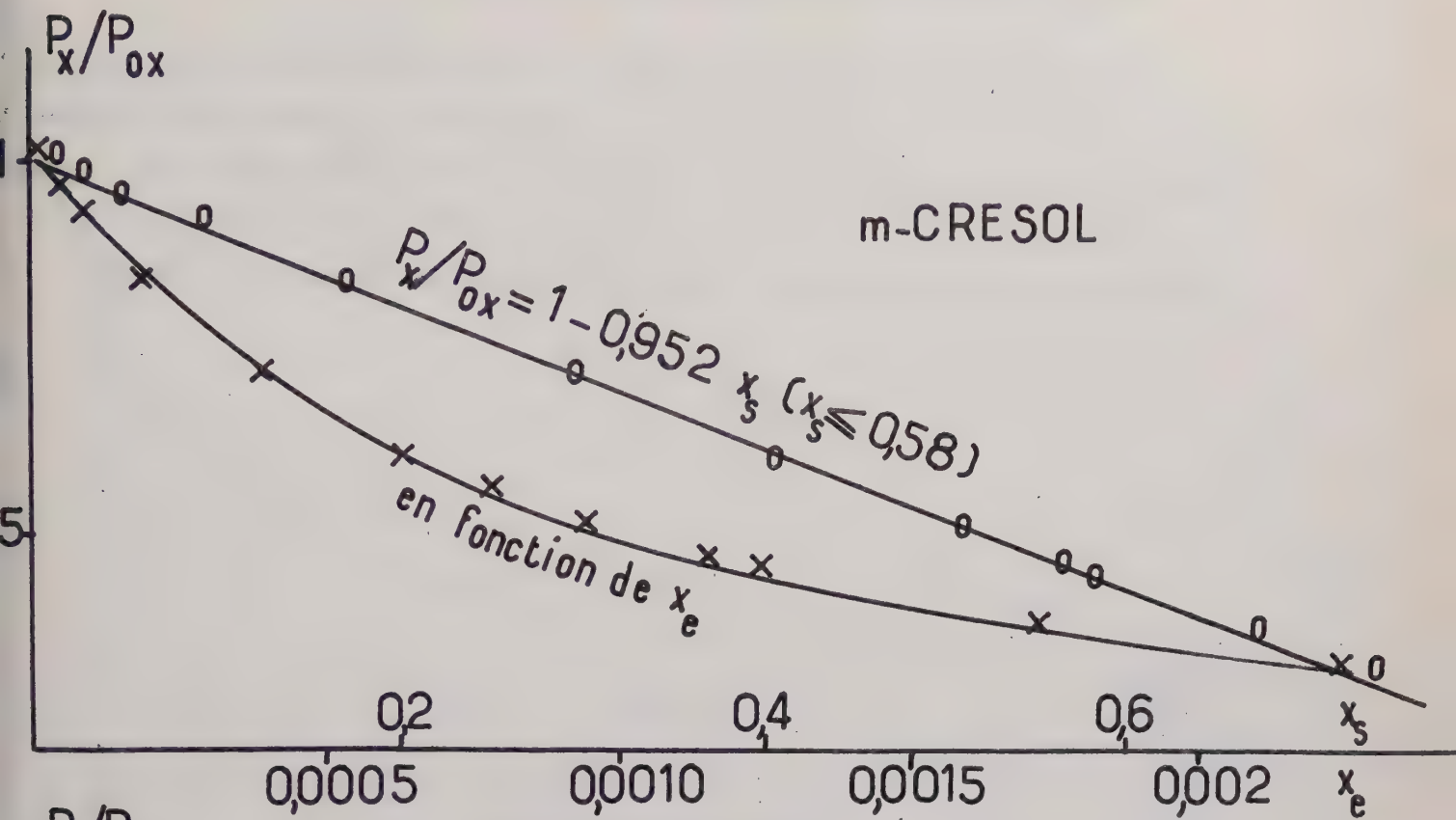
de la variation des coefficients de distribution. Les isothermes de partage (fig. 23) concaves (traduisant une diminution du coefficient de partage) lorsque les concentrations sont exprimées en fractions molaires deviennent sigmoïdes avec une partie terminale convexe dans le cas de l'alcool isoamylique et de l'huile de ricin, et même entièrement convexes, comme avec les solvants non polaires dans le cas de l'huile d'arachide, lorsque les concentrations sont exprimées en molalités. Notons que les variations de coefficient de partage sont en général très faibles dans les solvants polaires de poids moléculaire relativement élevé telles que les huiles (885 pour la trioléine, 1000 environ pour la triricinoléine). Dans ces conditions, seule le mode d'expression en fraction molaire convient pour l'étude des variations des coefficients d'activité. En traçant P'_x/P_{ox} en fonction de x'_e et x_s , les courbes obtenues présentent l'allure suivante :

Alcool isoamylique (fig. 24)

La diminution de P'_x / OP_{ox} ne s'effectue linéairement ni en fonction de x'_e , ni en fonction de x_s , la courbure étant toutefois moins prononcée en fonction de x_s .

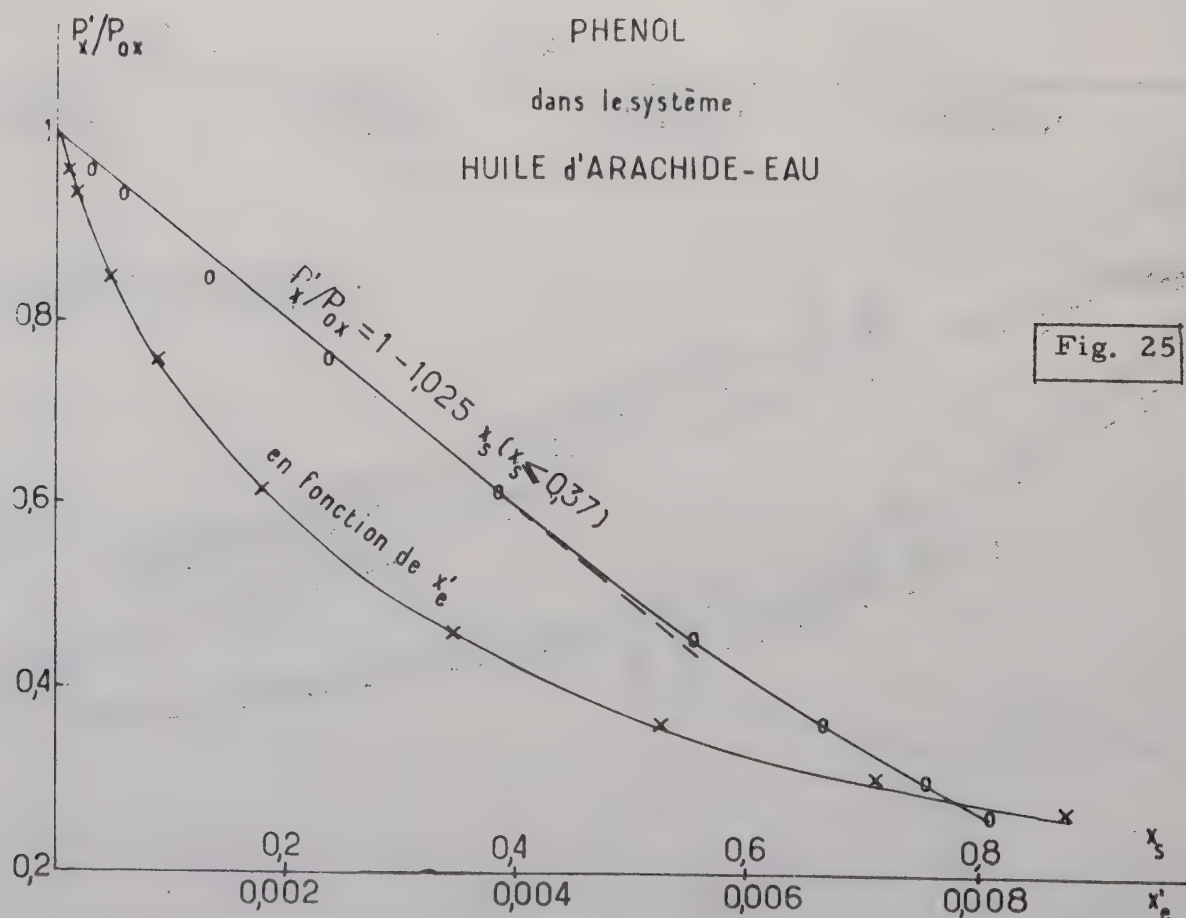


HUILE d'ARACHIDE-EAU

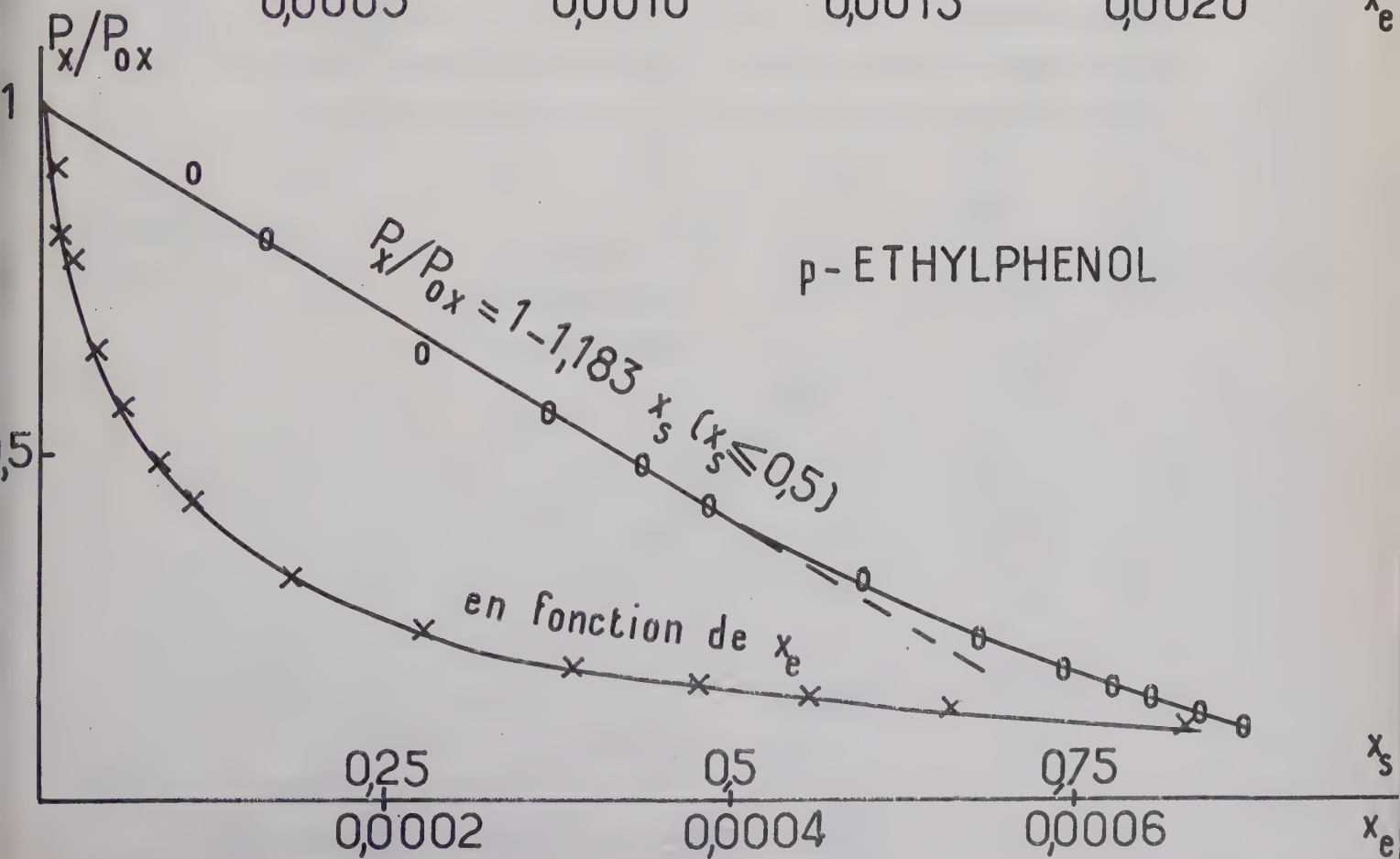
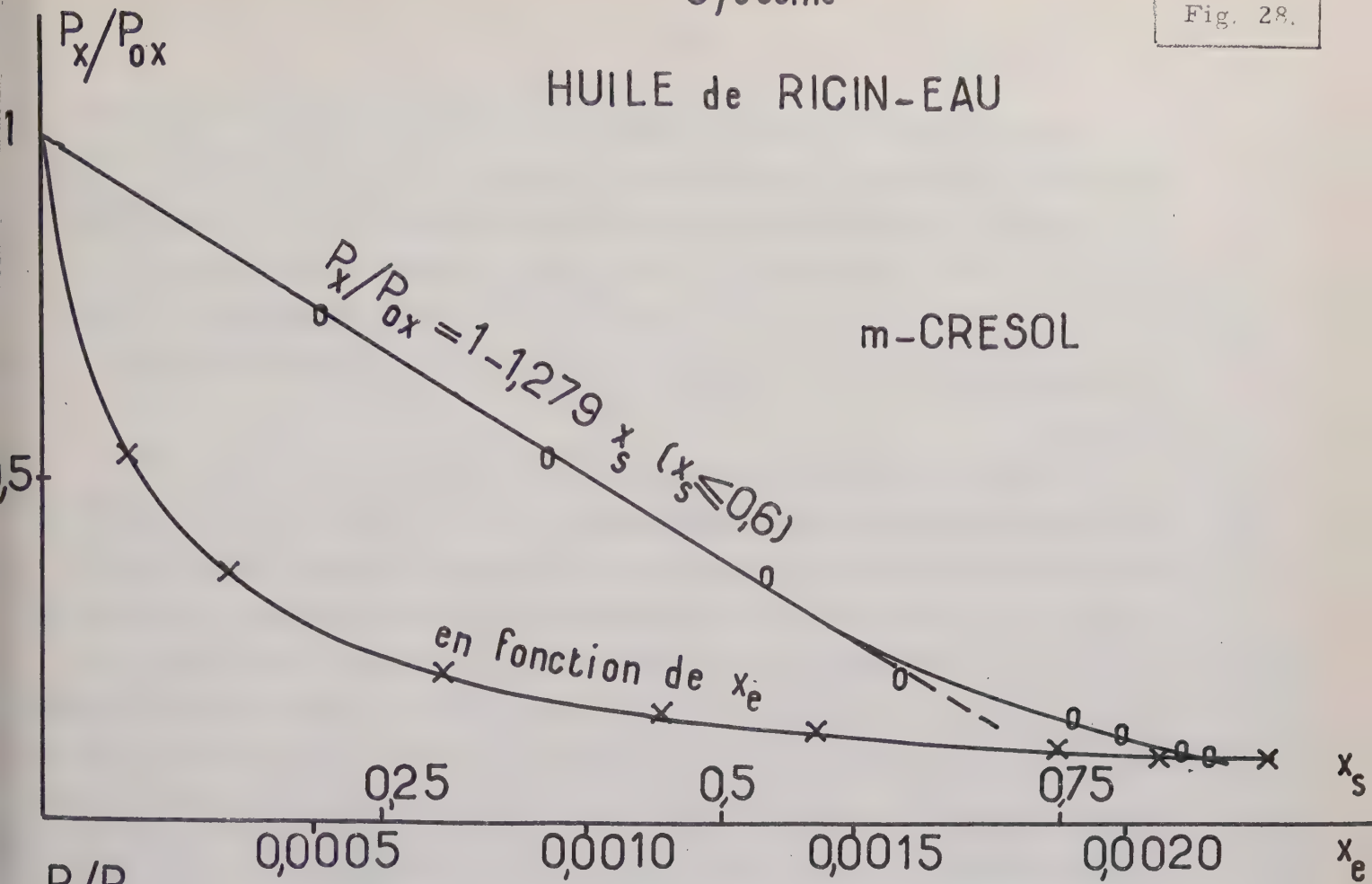


Huile d'Arachide (fig. 25 et 26)

Pour les trois phénols expérimentés, le coefficient de partage diminué linéairement en fonction de x_s (et non en fonction de x_e) jusqu'à des fractions molaires élevées, de 0,37 pour le phénol et de 0,55 environ pour le m-crésol et p-éthylphénol ; avec ce dernier composé les points correspondant à des concentrations inférieures à 0,15 s'écartent toutefois de la droite tracée.



HUILE de RICIN-EAU



Huile de Ricin (fig. 27 et 28)

L'allure des courbes est comparable à celle enregistrée dans le cas de l'huile d'arachide ; les points expérimentaux se placent ici d'emblée dans la zone de x_s supérieure à 0,1 par suite de la valeur élevée des coefficients de partage. Par conséquent, la valeur de P_{ox} obtenue en prolongeant les droites jusqu'au point d'intersection avec l'axe des ordonnées (P_x/P_{ox}) ne correspond pas à la réelle valeur du coefficient de partage à la dilution infinie.

En guise d'interprétation, rappelons d'abord que dans les solvants alcooliques étudiés, le soluté phénolique est au maximum de la complexation (par liaison H) avec le solvant à la dilution infinie. Le coefficient de partage diminue (γ_s augmente) ensuite par désolvation, immédiatement contrecarrée en partie par l'association des molécules de soluté désolvaté. Si bien que γ_s observé est la résultante des interactions phénol-solvant et phénol-phénol. Dans les zones où P'_x/P_{ox} diminue linéairement avec x_s , la variation est de signe inverse par rapport à l'effet autotrope positif observé dans les solvants non alcooliques : c'est dire que le phénomène observé peut être envisagé comme un effet autotrope négatif, le déficit (excès négatif) de concentration (de solubilité) étant fonction même de la concentration en soluté.

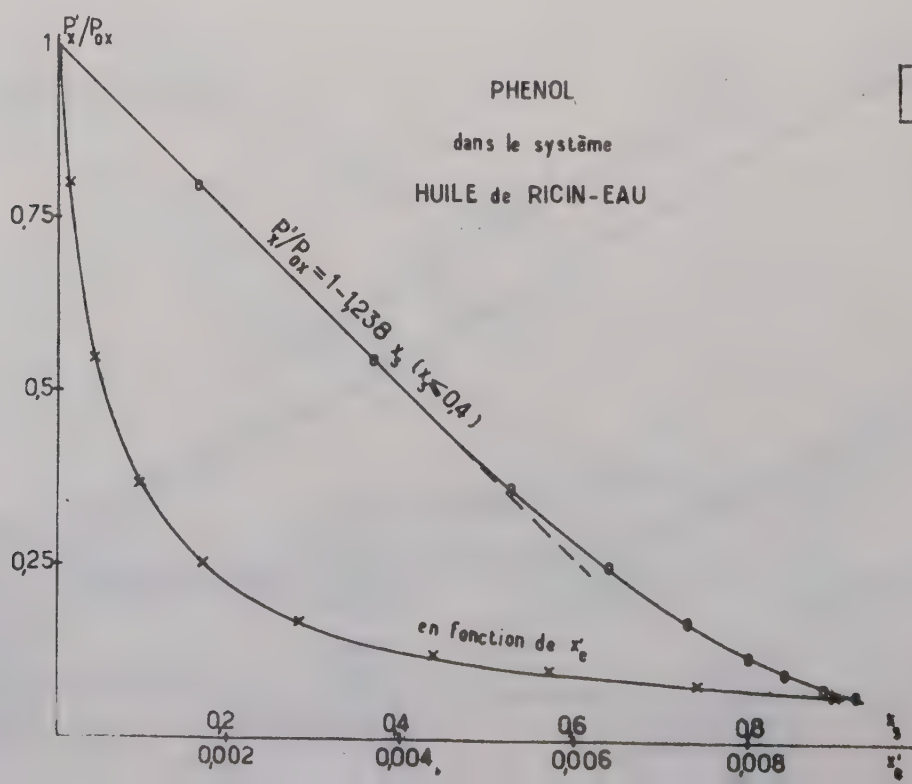


TABLEAU 21

Phénol dans le Système Alcool isoamylique-Eau

$$P_{om} = 39,4$$

$$P_{ox} = 192,3$$

m'_e	m_s	P'_m	P'_m/P_{om}	$x'_e \cdot 10^3$	$x_s \cdot 10^3$	P'_x	P'_x/P_{ox}
0,000712	0,02811	39,40	1,000	0,01285	2,471	192,3	1,000
0,001450	0,056705	39,105	0,9925	0,02610	4,9715	190,6	0,991
0,002962	0,1150	38,83	0,9855	0,05335	10,03	187,95	0,9775
0,005966	0,2295	38,475	0,9765	0,1074	19,82	184,4	0,959
0,01205	0,45635	37,865	0,961	0,2170	38,655	178,05	0,926
0,01812	0,6754	37,25	0,9455	0,3260	56,165	172,1	0,895
0,02437	0,8994	36,90	0,9365	0,4390	73,45	167,3	0,870
0,051615	1,822	36,30	0,896	0,9290	138,35	148,95	0,7745
0,09046	3,0725	34,22	0,8685	1,627	214,3	131,6	0,6845
0,1034	3,4585	33,96	0,862	1,860	233,55	125,55	0,653
0,1432	4,8065	33,55	0,8515	2,574	297,5	115,55	0,601
0,1730	5,780	33,41	0,848	3,107	337,4	108,65	0,565
0,25865	9,034	34,89	0,8855	4,636	442,9	95,575	0,497
0,33295	12,361	37,13	0,9425	5,957	520,6	87,40	0,4545
0,38405	15,135	39,42	1,0005	6,861	571,5	83,36	0,4335
0,42175	17,52	41,545	1,0545	7,527	607,0	80,575	0,419
0,46515	20,055	43,105	1,094	8,291	638,55	77,015	0,4005

TABLEAU 22

Système Huile d'arachide-eau

PHENOL : $P_{om} = 7,145$; $P_{ox} = 354$ -

m'_e	m_s	P'_m	P'_m/P_{om}	$x'_e \cdot 10^3$	$x'_s \cdot 10^3$	P'_x	P'_x/P_{ox}
0,005005	0,03567	7,14	0,9995	0,0900	30,61	340,1	0,960
0,009875	0,07067	7,155	1,0015	0,1778	58,855	331,0	0,935
0,024945	0,1750	7,015	0,982	0,4495	134,1	298,35	0,843
0,049705	0,3548	7,14	0,9995	0,8947	238,95	267,1	0,7545
0,09903	0,7083	7,15	1,001	1,781	385,3	216,3	0,611
0,1932	1,4265	7,385	1,034	3,467	558,05	160,95	0,455
0,29355	2,278	7,76	1,0865	5,256	668,45	127,2	0,359
0,3996	3,512	8,79	1,2305	7,137	756,5	106,0	0,299
0,49255	4,911	9,97	1,396	8,770	812,95	92,695	0,262

m-CRESOL : $P_{om} = 22,25$; $P_{ox} = 1050$

m_e	m_s	P_m	P_m/P_{om}	$x_e \cdot 10^3$	$x_s \cdot 10^3$	P_x	P_x/P_{ox}
0,00087505	0,019425	22,19	0,997	0,01576	16,90	1072,3	1,021
0,0017565	0,03872	22,04	0,9905	0,03165	33,13	1046,8	0,997
0,002761	0,060015	21,74	0,977	0,04975	50,435	1013,8	0,9655
0,005411	0,11875	21,94	0,986	0,09750	95,10	975,4	0,929
0,010895	0,2367	21,72	0,976	0,1963	173,2	882,3	0,8405
0,021775	0,4762	21,87	0,983	0,3922	296,5	756,0	0,720
0,035435	0,77635	21,905	0,9845	0,6389	407,25	637,4	0,607
0,04365	0,96515	22,11	0,9935	0,7859	460,7	586,2	0,5585
0,05244	1,1785	22,485	1,0105	0,9438	510,55	541,0	0,5152
0,06465	1,4805	22,90	1,029	1,1635	567,15	487,5	0,4643
0,06905	1,5875	22,99	1,033	1,243	584,2	470,0	0,4476
0,096165	2,348	24,41	1,097	1,730	675,1	390,2	0,3716
0,1255	3,2995	26,30	1,182	2,256	744,9	330,2	0,3145

p-ETHYLPHENOL : $P_{om} = 69$; $P_{ox} = 3300$

m_e	m_s	P_m	P_m/P_{om}	$x_e \cdot 10^3$	$x_s \cdot 10^3$	P_x	P_x/P_{ox}
0,0007322	0,050195	68,56	0,994	0,01319	42,53	3224,5	0,977
0,0014365	0,09984	69,52	1,008	0,02588	81,185	3137	0,9505
0,002834	0,2001	70,60	1,024	0,05105	150,45	2947	0,893
0,005659	0,4018	70,99	1,029	0,1019	262,3	2574	0,780
0,011085	0,8117	73,215	1,0615	0,1997	418,05	2093	0,634
0,017945	1,382	77,02	1,117	0,3232	545,85	1689	0,512
0,023195	1,936	83,48	1,2105	0,4177	631,45	1512	0,458
0,03507	3,512	100,14	1,452	0,6315	756,55	1198	0,363

TABLEAU 23

Système Huile de Ricin-Eau

PHENOL : $P_{om} = 27,5$; $P_{ox} = 1\ 5\ 0\ 0$

m'_e	m_s	P'_m	P'_m/P_{om}	$x'_e \cdot 10^3$	$x_s \cdot 10^3$	P'_x	P'_x/P_{ox}
0,0077395	0,20045	25,90	0,9417	0,13945	167,0	1197	0,798
0,025025	0,5828	23,29	0,8468	0,4507	368,2	816,0	0,544
0,052855	1,1145	20,685	0,7521	0,9701	527,1	543,0	0,362
0,095565	1,790	18,73	0,6810	1,719	641,6	373,5	0,249
0,1576	2,7245	17,29	0,6287	2,830	731,5	258,3	0,1722
0,24405	4,061	16,64	0,6050	4,376	802,4	183,45	0,1223
0,31895	5,334	16,715	0,6078	5,710	842,1	147,45	0,0983
0,41525	7,8375	18,865	0,6859	7,413	886,8	119,6	0,07975
0,5035	11,698	23,23	0,8446	8,962	821,25	102,75	0,0685

m-CRESOL : $P_{om} = 77$; $P_{ox} = 4300$

m_e	m_s	P_m	P_m/P_{om}	$x_e \cdot 10^3$	$x_s \cdot 10^3$	P_x	P_x/P_{ox}
0,003589	0,25695	71,61	0,9302	0,0647	204,4	3159	0,7345
0,0090095	0,5922	65,745	0,8540	0,1623	372,0	2292	0,5329
0,01914	1,1505	60,11	0,7808	0,3447	535,0	1552	0,3608
0,041835	2,1815	52,15	0,6774	0,7532	685,7	910,4	0,2117
0,06375	3,2315	50,69	0,6585	1,147	763,7	665,8	0,1548
0,07922	3,951	49,87	0,6478	1,425	798,0	560,0	0,1302
0,1043	5,502	52,74	0,6851	1,876	846,2	451,1	0,1049
0,11555	6,295	54,48	0,7077	2,078	862,9	415,25	0,09655
0,1268	7,109	56,07	0,7283	2,279	876,7	384,7	0,08945

p-ETHYLPHENOL : $P_{om} = 250$; $P_{ox} = 13000$

m_e	m_s	P_m	P_m/P_{om}	$x_e \cdot 10^3$	$x_s \cdot 10^3$	P_x	P_x/P_{ox}
0,0005139	0,12245	238,3	0,9532	0,00926	109,1	11781	0,9062
0,0008751	0,19815	226,4	0,9056	0,01577	165,4	10488	0,8067
0,001068	0,2388	223,4	0,8936	0,01924	192,7	10015	0,77035
0,001859	0,38595	207,6	0,8304	0,03350	278,5	8313	0,6394
0,002827	0,5813	205,6	0,8224	0,05094	367,6	7216	0,55505
0,003796	0,7606	200,3	0,8012	0,06839	432,0	6317	0,4859
0,004871	0,9344	191,8	0,7672	0,08776	483,0	5504	0,4234
0,008075	1,4765	182,9	0,7316	0,1455	596,2	4097	0,31515
0,01249	2,1305	170,6	0,6824	0,2250	680,6	3025	0,2327
0,01707	2,873	168,3	0,6732	0,3074	741,8	2413	0,1856
0,02105	3,548	168,6	0,6744	0,3791	780,1	2058	0,1583
0,024815	4,180	168,4	0,6736	0,4469	807,0	1806	0,1389
0,02950	5,383	182,5	0,7300	0,5312	843,3	1587	0,12205
0,03696	7,051	190,7	0,7628	0,6655	875,8	1315	0,10115

pressions de vapeur partielles. La figure 29 montre que, si l'importance de la variation est nettement supérieure dans les solvants hydratés, l'allure générale de la courbe de variation n'en est pas grandement affectée. Signalons toutefois que la concordance d'allure est moins bonne dans le même solvant, en comparant nos résultats à ceux obtenus par BONO (2) et DELVALLE (9) à l'aide de la méthode de tonométrie.

Il en ressort qu'en général la présence d'eau dans le solvant favorise la solubilisation du phénol. BADGER et GREENOUGH (1) en concluent que la constante de dimérisation du phénol en serait accrue par suite de l'intervention de l'eau dans le mode d'association moléculaire du phénol, favorisant notamment la formation d'un dimère hydraté, comprenant 2 molécules de phénol pour une molécule d'eau, et où l'eau cimenterait l'édifice dimérique en faisant pont entre deux monomolécules. Nos résultats, on l'a vu, ne semblent pas confirmer l'hypothèse des auteurs.

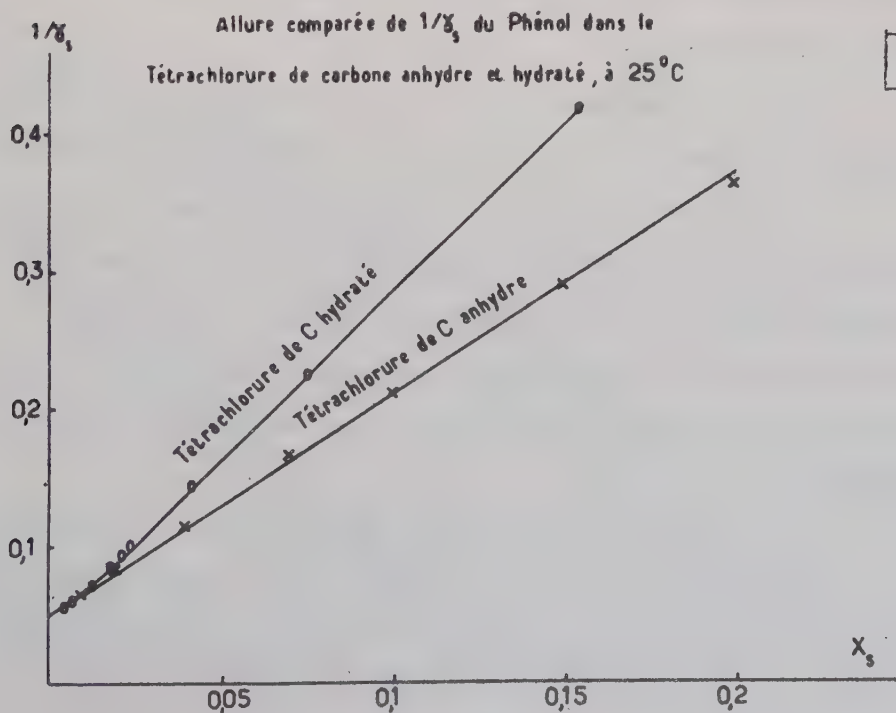


Fig. 29

Le fait capital qui ressort de l'ensemble de nos résultats expérimentaux est que l'évolution en fonction de la concentration des coefficients d'activité des phénols est fondamentalement différente de celle des acides carboxyliques dans les solvants organiques. Dans le cas des acides, $m_s/m_m = f_1/f_s$ s'accroît linéairement avec x_m , donc avec l'activité, conformément à la formulation de la dimérisation idéale :

$$\frac{f_1 - f_s}{f} = \frac{\gamma_1 \cdot \gamma_{so} - \gamma_s}{\gamma} = \text{cte } \underline{a}$$
 . Dans le cas des phénols en revanche, l'augmentation de f_1/f_s initialement hyperbolique devient ensuite linéaire en fonction de x_s en suivant une formule combinée, qui, dans la zone de moyenne concentration se résume essentiellement à :

$$\frac{f_1 - f_s}{f_1 \cdot f_s} = \text{cte } x_s \text{ ou encore } \gamma_{so} - \frac{\gamma_s}{\gamma_1} = \text{cte } \underline{a}$$

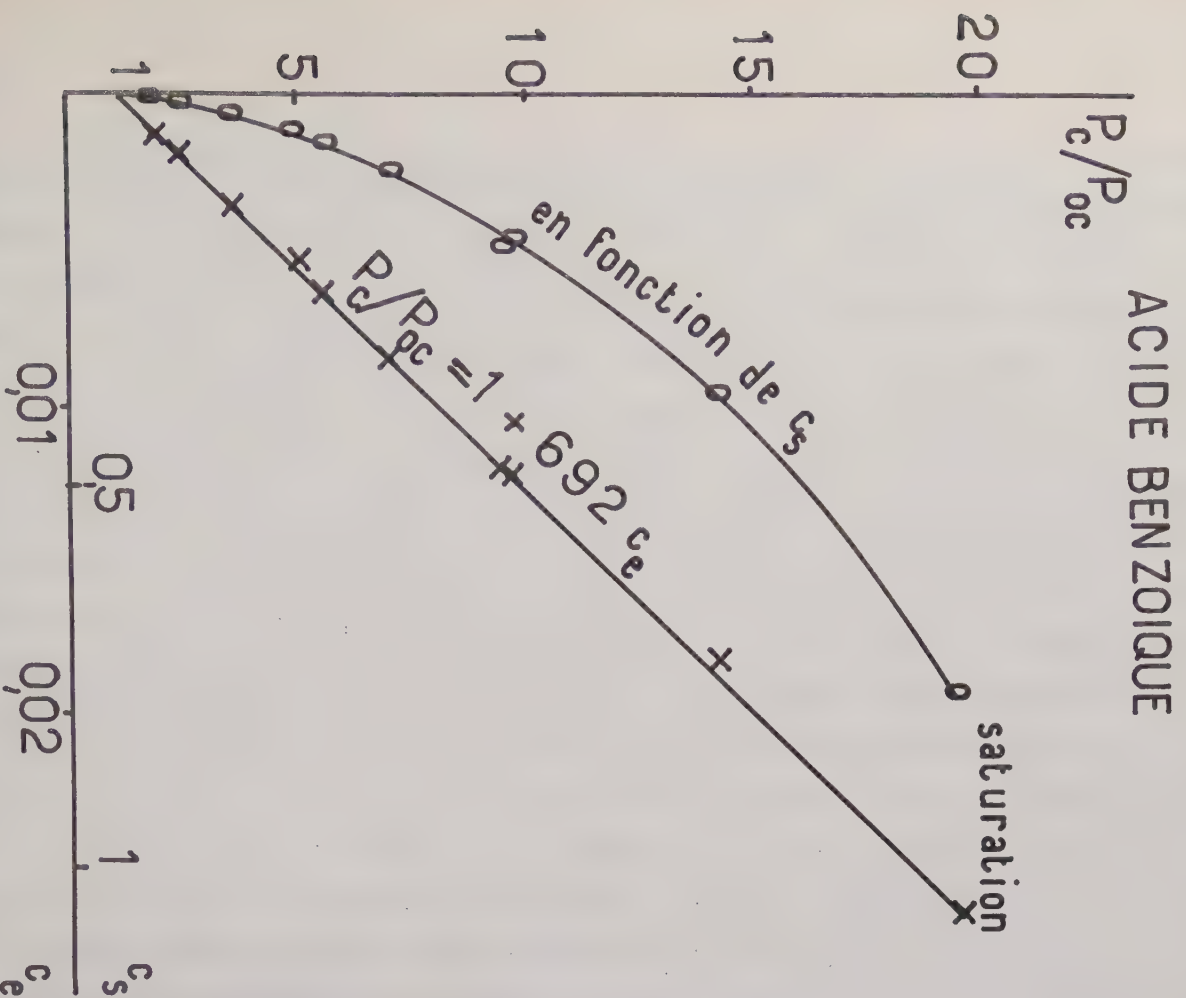
La figure 30 compare l'allure de variation de l'acide benzoïque (44) et du phénol dans le système de partage benzène-eau. Pour cette comparaison, l'acide benzoïque a été choisi de préférence à l'acide acétique pour bien montrer que la différence d'allure observée n'est pas liée à la portion non polaire du soluté, mais bien à la nature du radical polaire, carboxylique ou phénolique.

Consacrons-nous à présent à l'interprétation moléculaire du comportement divergent de la fonction carboxylique et phénolique.

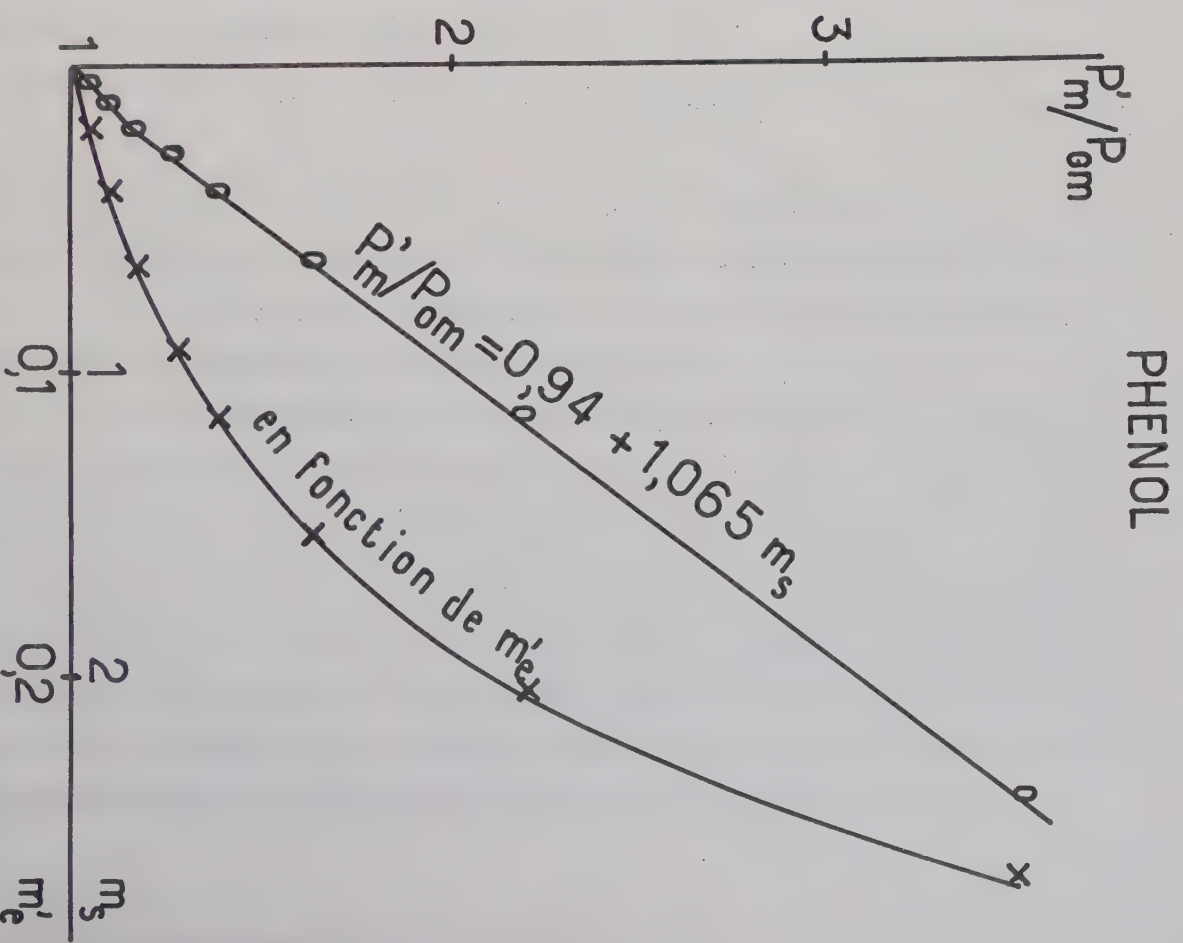
Au sujet du concept de l'auto-association idéale, il convient d'abord de bien faire ressortir que suivant ce concept les molécules associées non monomériques, bien que présentant (microscopiquement) une fugacité qui leur est propre, ne participent pas pour autant (macroscopiquement) à la fugacité de l'espèce monomérique, seule capable d'échange avec la phase contigüe.

Un tel comportement idéal n'est guère concevable que pour une espèce moléculaire dont la solubilité est très faible et la tendance à l'association très forte dans le solvant d'association considéré, comme c'est le

Système BENZENE - EAU



Variation linéaire en fonction de c_e
vérifiant la formule de dimérisation



Variation linéaire en fonction de m_s
vérifiant la formule de l'effet autotrope

cas pour l'acide benzoïque (et acétique) dissous dans le benzène. Dans ces conditions en effet, la loi limite de Henry a des chances d'être obéie pour l'espèce monomoléculaire jusqu'à la saturation ($\underline{a} = 1$) étant donné la valeur très faible de x_m à la saturation. Quant à l'espèce associée (en dimères qui s'accumule en plus grande proportion, son comportement idéal serait conditionné par la nature du radical organique attaché au groupement polaire associable. En effet, dans un solvant comme le benzène (et ses premiers dérivés alcoylés), le noyau phényle de l'acide benzoïque se dissoudrait idéalement par ailleurs ; si bien que l'incompatibilité avec le solvant est due uniquement au radical polaire COOH. C'est alors qu'intervient le mécanisme d'association propre à ce radical renfermant un H et un O associables. L'association s'effectue exclusivement en dimères cycliques très stables (grâce aux deux liaisons Hydrogène CO...HO) et de comportement essentiellement non polaire, faisant corps pour ainsi dire avec le solvant benzénique en exposant à leur surface des groupements également benzéniques. De tels dimères se compteraient essentiellement comme des molécules solvantes, contribueraient par conséquent au coefficient de solubilité de Henry des monomères ($x_m = \frac{m}{m_m + m_d + n_l}$), mais point à la fugacité du soluté.

Un comportement idéal de ce genre peut encore être prévu pour l'acide pentanoïque dans le pentane, l'acide hexanoïque dans l'hexane, ou l'acide trichloracétique dans le chloroforme, par exemple.

Se tournant à présent vers la molécule phénolique, sa cyclisation en dimères ne saurait être concevable qu'en attribuant deux liaisons H à chaque OH, l'une par l'H, l'autre par l'O ; il n'y a donc aucune raison pour que cette deuxième liaison se fasse de préférence avec la même molécule ; plutôt qu'avec une autre molécule avoisinante. L'association demeure ainsi ouverte aux sollicitations sans cesse accrues de multimérisation en chaînes de plus en plus longues, avec la tendance à s'approcher de l'état d'association du soluté au sein de la solution saturée, à la température de l'expérience.

D'autre part, la monomolécule de phénol est d'emblée beaucoup plus

soluble que l'acide benzoïque, grâce à la moindre polarité du groupement OH et par ailleurs, se complexe en général d'avantage avec les solvants organiques, même non polaires.

Initialement alors, en solution très diluée, la tendance du phénol à l'auto-association peut paraître dimérisante ; la proportion des non-monomères demeure toutefois assez faible pour que la variation du coefficient d'activité stoechiométrique γ_s puisse être linéarisée aussi bien en fonction de x_m (association dimérique) que de x_s (association autotrope). La formulation dimérique est du reste en défaut dès que l'activité atteint la valeur de 0,05 ; immédiatement après et avant qu'on n'ait atteint la zone de concentration moyenne, tout se passe comme si le degré moyen d'association du phénol augmentait avec x_m mesuré sur la base de la relation idéale $x_m = \frac{a}{\gamma_m} = \frac{a}{\gamma_{so}}$ en considérant γ_{so} comme une constante indépendante de la concentration. En fait, nous ne savons pas si les monomères phénoliques obéissent à la loi de Henry, en solution diluée, et il se pourrait que ce soit la variation de ce coefficient qui détermine l'accroissement hyperbolique initial de γ_m tendant ensuite vers une valeur limite γ'_m , demeurant inchangée dans un large domaine de x_s . La constante de γ_m atteinte, la variation de γ_m / γ_s se poursuit linéairement en fonction de x_s . Si bien que nous sommes en droit d'admettre que même lorsque γ_m demeure invariable, comme l'exige le concept de l'association idéale, la variation de $\gamma'_m / \gamma_s = 1/f_s$ n'est pas pour autant proportionnelle à une puissance de x_m , mais bien à x_s .

La raison en est bien simple : la fonction OH phénolique (ou alcoolique) tend, la concentration aidant ($x_s \longrightarrow x_{s \text{ sat}}$), vers un état d'auto-association qui est simplement celui du corps soluté dans la solution saturée; contrairement à la fonction COOH, qui tend à former, en milieu organique des dimères cycliques stables depuis la dilution extrême jusqu'à saturation. Peut-être aussi est-ce l'état sous lequel l'acide benzoïque existe même à l'état de vapeur, comme cela est certainement le cas pour les acides acétique, et formique.

Il en ressort que le concept de l'association idéale de PRIGOGINE comporte, dans le fond, l'assimilation des espèces non-monomériques au milieu solvant, pour que leur accumulation ne perturbe point la fugacité idéale (de Henry) du soluté monomérique. Tandis que le mode d'association mis en évidence à propos des composés oxhydrilés comporte simplement l'évolution générale et naturelle du soluté vers son état de corps pur de référence, cette évolution étant immanente, qu'il soit ou non possible de linéariser $1/f_s$ en fonction de x_s , pour des raisons encore ignorées.

La formulation la plus suggestive pour faire ressortir la différence physico-chimique existant entre le phénomène d'association dite idéale (par rapport à la loi de Henry) et l'association dite autotrope (par rapport aussi à la loi de Raoult) serait :

$$\text{Association idéale} \quad : (x_{s1} f_1 - x_m) / x_m = \text{Cte. } n(x_m)^{n-1}$$

$$\text{Association autotrope} \quad : (x_{s1} f_1 - x_m) / x_m = \text{Cte. } x_{s1}$$

Tandis que dans le processus d'association idéale de Henry, l'excès de solubilité $(x_{s1} f_1 - x_m)$ est fonction exponentielle de x_m , le processus d'association autotrope est caractérisé par le fait que l'excès de solubilité par rapport à la dilution infinie est proportionnel au produit de $x_m \cdot x_s$, les deux concentrations demeurant à la puissance 1.

Dans ce qui précède nous avons en somme tenté d'explicitier le sens physique des phénomènes d'autosolubilisation ou d'auto-désolubilisation. En effet, la variation du coefficient d'activité d'un non-électrolyte sous l'influence même de sa concentration dans la solution devrait en principe être envisagée comme étant fonction néperienne, de sa concentration :

$$\pm \ln \frac{\gamma_{so}}{\gamma_s} = \text{Cte. } x_s, \text{ le signe positif intervenant quand } \gamma_{so} > \gamma_s \text{ (accroissement de solubilité), le signe négatif quand } \gamma_{so} < \gamma_s \text{ (diminution de solubilité par rapport à la dilution infinie).}$$

Soulignons alors que nous vérifions la relation lyotrope sous la forme analytique simplifiée $\pm \frac{\gamma_{so} - \gamma_s}{\gamma_s} = \text{Cte } x_s$, et cela aussi bien

quand l'effet lyotrope est positif et correspond à une auto-solubilisation, que quand il est négatif et correspond à une auto-désolubilisation; celle-ci est due à la désolvatation progressive du soluté phénolique dans les solvants polaires à liaisons H (alcool amylique, triglycérides simples et oxhydrilés) à mesure que croît x_s , pour tendre vers l'état idéal d'auto-association du soluté pur de référence.

Rappelons à présent l'origine des termes lyotrope et autotrope, couramment employés dans ce texte.

Pour fixer les idées, si à un système binaire composé par l'eau comme solvant et un non-électrolyte organique comme soluté, on ajoute un troisième composant hydrophile, cette adjonction détermine le plus souvent une diminution de solubilité (effet lyotrope négatif) du soluté organique. Lorsque le troisième composant est un sel minéral neutre, la relation empirique de Setchenoff postule :

$\ln (\gamma_s / \gamma_o) = K_r \cdot C$, où C mesure la concentration saline, K_r étant la constante de relargage. Cette relation a été employée par certains auteurs sous une forme simplifiée $\frac{\gamma_s - \gamma_o}{\gamma_s} = K_r \cdot C$

L'augmentation de solubilité (effet lyotrope positif) sous l'effet de l'adjonction d'un troisième composant a été en général moins bien étudiée. Signalons toutefois la suggestion judicieuse de McDEVITT (29) concernant la formulation générale de l'effet de relargage salin qui serait :

$\ln (\gamma_s / \gamma_o) = K_r \cdot C - K \cdot C_s$ qui prend en considération l'effet lyotrope positif exercé par la concentration du soluté organique C_s en faveur de sa propre solubilité, K étant la constante d'auto-solubilisation par conséquent.

Enfin, le tableau 24 fait encore ressortir la relative constance du rapport B_x / γ_{so} , assez voisine de 2, 3 pour les trois phénols (et l'éthanol) dans les solvants benzéniques, ce qui permet d'envisager une relation générale :

$$1 / \gamma_s - 1 / \gamma_{so} = 2,3 \cdot x_s.$$

TABLEAU 24

SOLVANT	γ_{so}	B_x	B_x / γ_{so}
<u>PHENOL</u>			
HEXANE	54,8	65,2	1,19
CYCLOHEXANE	53,8	87	1,615
TETRACHLORURE DE CARBONE	20	49	2,45
TRICHLORETHYLENE (1)	12,1	32,7	2,70
PENTACHLORETHANE (1)	7,35	19,7	2,68
CHLOROBENZENE (2)	6,22	9,9	1,59
XYLENE	5,43	11,65	2,145
CHLOROFORME	5,09	18,3	3,595
TOLUENE	5,03	11,9	2,365
BENZENE	4,56	12,5	2,74
TETRACHLORETHANE (1)	3,38	10,8	3,19
NITROBENZENE (2)	0,997	2,45	2,46
<u>m - CRESOL</u>			
TETRACHLORURE DE CARBONE	26,4	50,9	1,93
BENZENE	6,94	11,9	1,715
<u>p-ETHYLPHENOL</u>			
BENZENE	4,11	13,6	3,31
<u>ETHANOL</u>			
CYCLOHEXANE (3)	50	58,8	1,176
CHLOROFORME (4)	6,25	10,3	1,648

- (1) Données en molarités d'Herz et Rathmann (19) recalculées en fractions molaires en admettant la constance et l'additivité des volumes molaires.
- (2) Données de Philbrick (37) pour le domaine des faibles concentrations, inférieur à celui de la droite mais pour lequel la variation de $1/f$ en fonction de x donne lieu à une première droite de pente inférieure^s à celle de la deuxième droite.
- (3) Données calculées à partir de mesures de pression de vapeur (43)
- (4) Données calculées à partir de mesures de pression de vapeur (47)

En ce qui concerne les composés à fonction monoalcool, les données de coefficient de partage trouvées dans la littérature sont très peu nombreuses et insuffisamment précises pour nous permettre de tirer de conclusion quant à l'allure de variation de leurs coefficients d'activité dans les solvants organiques. Nous avons pu, par contre, utiliser des mesures de pression de vapeur effectuées par les auteurs sur des solutions d'éthanol dans le chloroforme à 35°C (47) et dans le cyclohexane à 25°C (43), à partir desquelles nous avons pour chaque valeur de x_s calculé γ_s , puis f_s (γ_{so} étant obtenu par extrapolation à la dilution infinie des courbes $\gamma_s = f(x_s)$); nous avons alors tracé les courbes de variation de $1/f_s$ en fonction de x_s et de $x'_s = x_s \cdot f_s$. Comme on peut le voir sur le graphique 31, l'allure de ces courbes est tout à fait semblable à celle enregistrée pour le phénol; les résultats vérifient la formule (VIII) $1/f_s = \frac{A}{x} + B \cdot \frac{x}{x_s}$ jusqu'à une valeur de x_s égale à 0,175 dans le chloroforme et dans toute la zone de concentration explorée, allant jusqu'à 0,9 en x_s , dans le cyclohexane.

Il apparait alors que la différence de comportement entre acides et alcools (ou phénols) ne réside pas, comme l'a spécifié PRIGOGINE (39) dans le fait d'un degré de multimérisation plus élevé des composés à groupe OH, mais bien dans l'inconstance de la multimérisation qui augmente sans cesse sous l'effet de la concentration.

Nous avons vu que la formule VIII, vérifiée dans les zones de moyennes concentrations pouvait grâce à l'introduction d'une constante supplémentaire, lui permettre de rendre compte également de façon assez satisfaisante, des résultats obtenus avec les faibles concentrations :

$$\frac{P'_x}{P_{ox}} = 1 + B \cdot \frac{x}{x_s} - \frac{1 - A}{\alpha + (P'_x/P_{ox} - 1)} \left(\frac{P'_x}{P_{ox}} - 1 \right)$$

L'intervention du facteur de correction introduit avec α peut être interprétée comme une variation de P_{ox} ; le partage des monomères ne reste pas constant, le coefficient d'activité γ_{so} variant avec la concentration initiale. On peut donc admettre, dans ces conditions, que

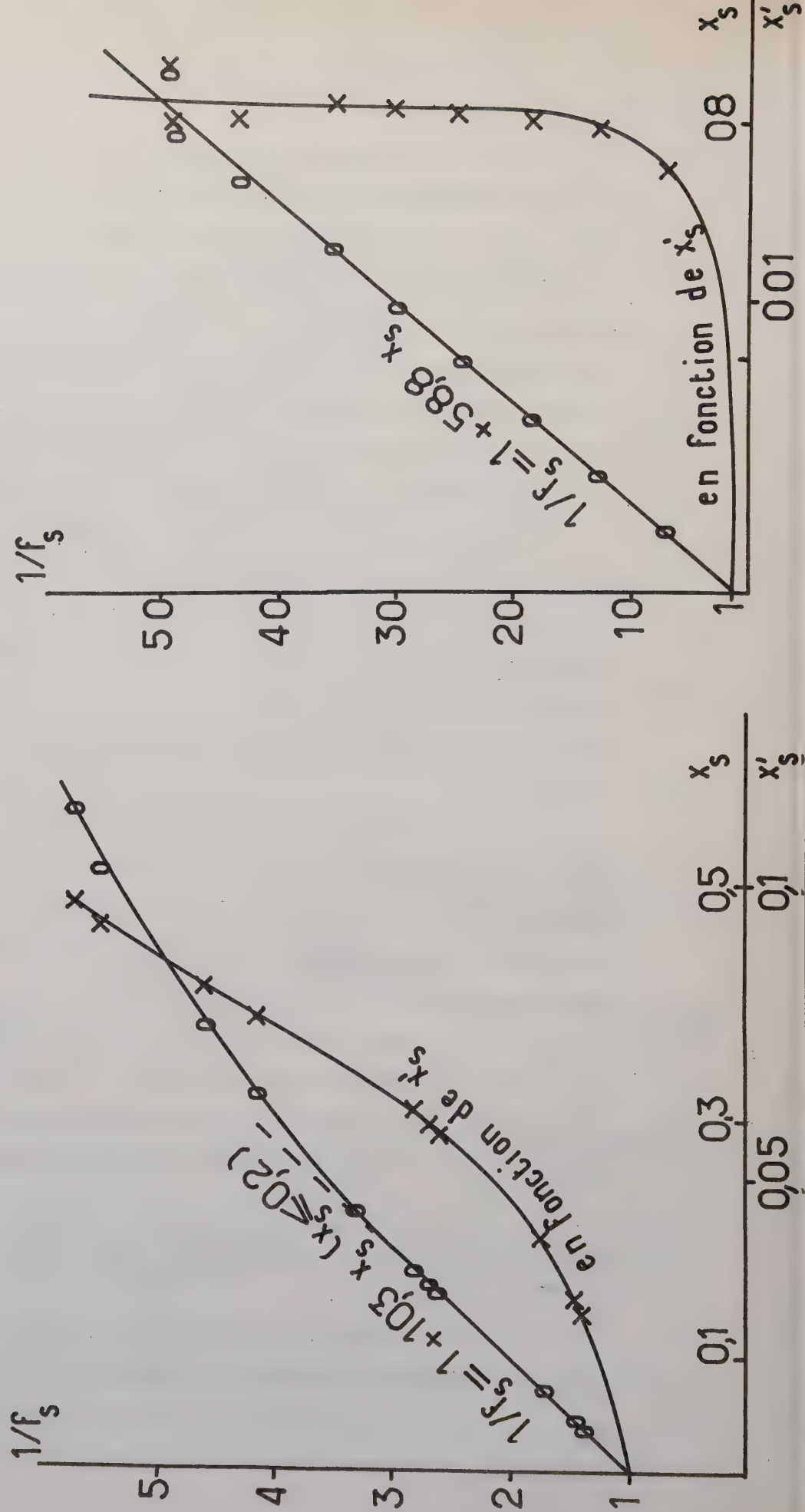
Fig. 31

Coefficients d'activité de l'ETHANOL

dans le CHLOROFORME

dans le CYCLOHEXANE

d'après des données de pression de vapeur



si l'on avait la réelle valeur de P_{ox} pour chaque concentration expérimentée, la formule serait vérifiée à la fois dans les zones de faibles et moyennes concentrations : $P'_x/P_{ox} = 1 + B_x \cdot x_s = \gamma_{so}/\gamma_s$ que l'on peut mettre sous

$$\text{la forme : } \frac{\gamma_{so} - \gamma_s}{\gamma_s} = B_x \cdot x_s \quad \text{ou} \quad 1/\gamma_s - 1/\gamma_{so} = (B_s/\gamma_{so}) x_s \quad \text{qui}$$

s'énonce : l'excès de solubilité stoechiométrique d'un composé phénolique (ou alcoolique) par rapport à la solubilité monomérique, dans un solvant organique associant est proportionnel à la fraction molaire atteinte par ce composé dans le mélange.

On peut écrire également : $\gamma_{so} - \gamma_s = B_x \cdot a$, qui s'énonce : l'incrément de coefficient d'activité d'un composé phénolique (ou alcoolique) dans un solvant organique associant, s'effectue proportionnellement à l'activité thermodynamique atteinte par ce composé dans le mélange.

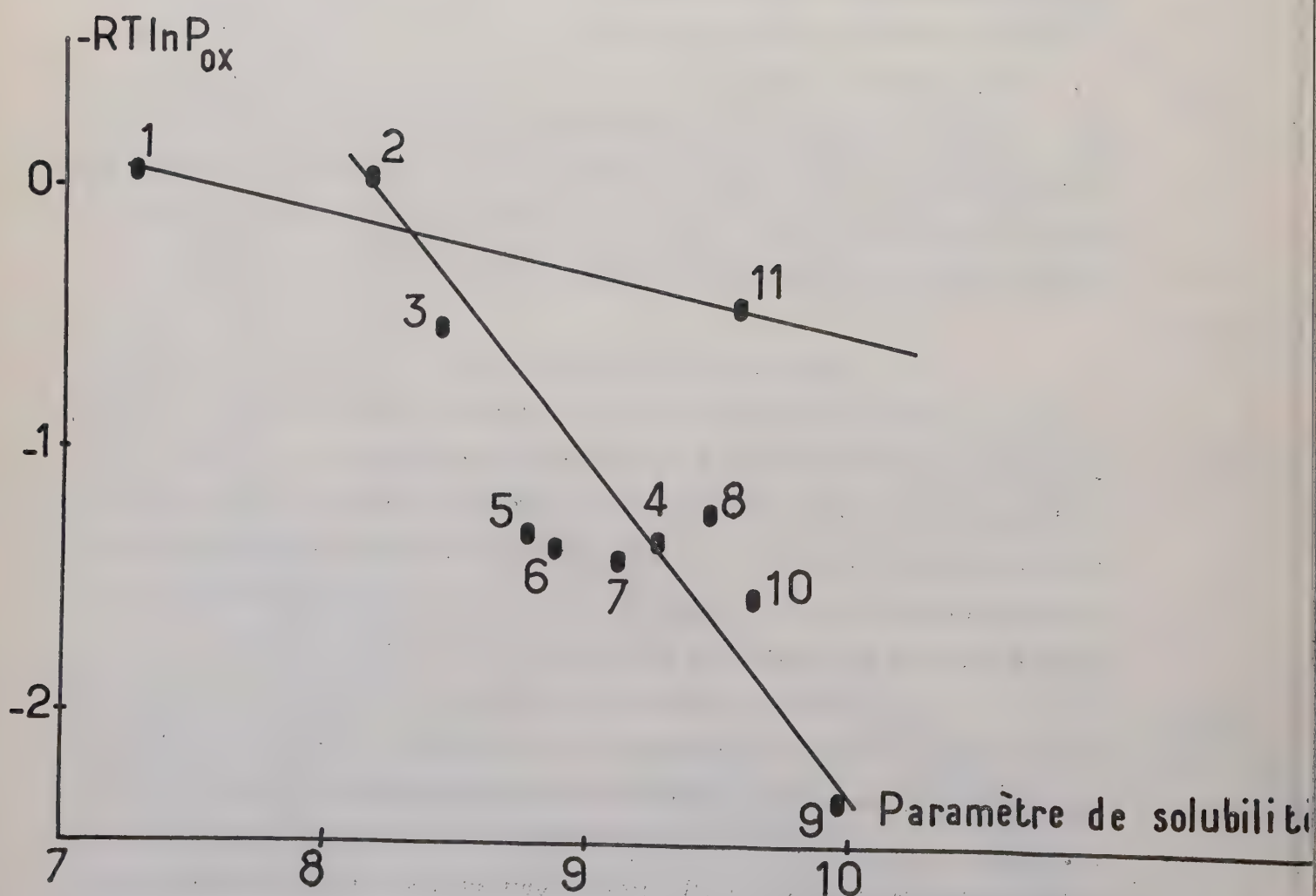
A plusieurs reprises des essais ont été tentés par les auteurs en vue de relier les valeurs de coefficient de partage (à la dilution infinie) de non électrolytes à des propriétés physiques des solvants : les résultats en ont été assez décevants, comme en témoigne tout récemment BUCHOWSKI (3) qui écrit : " aucune propriété macroscopique telle que la constante diélectrique, l'indice de réfraction ou le moment dipolaire ne peut être relié au coefficient de partage d'une manière simple ".

Mais en mettant en parallèle les coefficients de partage (de l'acide acétique, de l'acétone et de la O-nitro-aniline entre l'eau et une dizaine de solvants organiques usuels immiscibles à l'eau) avec les paramètres de solubilité (δ) de Hildebrand des solvants, l'auteur arrive à distinguer deux groupes de liquides organiques : ceux à molécules en forme de baguette comme les hydrocarbures aliphatiques et le sulfure de carbone, dans lesquels les solutés polaires sont peu hydratés, et les autres liquides dans lesquels les molécules solutées sont fortement hydratées au contraire, chacun de ces deux groupes de solvants organiques

vérifiant un parallélisme entre $RT \ln P_{ox}$ et δ pour les trois solutés étudiés.

Nos résultats concernant le phénol confirment la suggestion de BUCHOWSKI (Fig. 32).

Fig. 32



1 Hexane - 2 Cyclohexane - 3 Tétrachlorure de C - 4 Chloroforme
 5 Xylène - 6 Toluène - 7 Benzène - 8 Chlorobenzène - 9 Nitrobenzène
 10 Tétrachloréthane - 11 Tétrachloréthylène

Pour rechercher d'une manière plus quantitative la dépendance entre P_{ox} et δ , nous avons appliqué à nos résultats la formule de HILDEBRAND dans la forme :

$$\log \gamma_{so} = 0,4343 \left(1 - \frac{V^{\circ} \text{ phénol}}{V^{\circ} \text{ solvant}} \right) + V^{\circ} \text{ phénol} \left(\frac{\delta \text{ phénol} - \delta \text{ solvant}}{1363,35} \right)^2 \quad (25^{\circ})$$

(V° représentant le volume molaire du corps pur).

Connaissant γ_{so} , nous avons calculé à l'aide de cette formule le paramètre de solubilité du phénol dans les différents solvants expérimentés (dernière colonne du tableau 25).

TABLEAU 25

Estimation du paramètre de solubilité (δ) du phénol dans les solvants non-polaires à l'aide de la formule de HILDEBRAND : $V^{\circ} \text{ phénol} = 87,5$

SOLVANT	solvant	$V^{\circ} \text{ solvant}$	γ_{so}	δ phénol calculé
HEXANE	7,30	132	54,8	12,28
CYCLOHEXANE	8,20	109	53,8	13,26
TETRACHLORURE de CARBONE	8,60	97	20	13,10
XYLENE	8,80	123	5,43	11,88
TOLUENE	8,90	107	5,03	12,01
BENZENE	9,15	89	4,56	12,34
CHLOROFORME	9,30	88	5,09	12,70
CHLOROBENZENE	9,50	102	6,22	12,88

la moyenne obtenue est de 12,55, oscillant entre 12 et 13, très inférieure par conséquent à la valeur réelle de δ du phénol qui est de 16,35. Rappelons toutefois que le modèle de Scatchard-Hildebrand a été établi pour des mélanges non polaires, et qu'on doit s'attendre à ce que le paramètre de

solubilité du phénol polaire soit diminué dans les solvants non polaires, du fait du composant d'énergie polaire cohésive à défalquer.

Notons enfin, que les valeurs calculées de δ sont identiques pour le phénol dans l'hexane et dans le benzène.

SIMILITUDE ENTRE ISOTHERMES DE PARTAGE ET ISOTHERMES D'ADSORPTION.

Les résultats rapportés comportent encore un aspect qu'il convient à présent de mettre en pleine lumière, en relation avec certains de nos travaux sur l'adsorption en biologie, effectués durant mes premières années au Laboratoire de Biochimie-Physique. Cet aspect concerne la similitude qui existe entre les isothermes de partage entre phases liquides (x_s en fonction de x_e) et les isothermes de sorption solide/solution.

Une isotherme de sorption est, rappelons le, une représentation graphique de la sorption (préférentielle) exercée par l'adsorbant solide sur une solution d'une substance donnée à une température déterminée. Elle nous dit combien de la substance en question m_s est absorbée à l'équilibre de sorption par unité de masse de l'adsorbant à partir d'une solution aqueuse de concentration m_e , le quotient m_s/m_e désignant l'adsorption dite spécifique, qui n'est autre que le rapport de distribution du soluté adsorbable (en molalité) entre le solide et le liquide qui le baigne.

Trois formes fondamentales d'isothermes d'adsorption ont pu être distinguées, l'une rectiligne et les deux autres curvilignes. Et il est d'usage de caractériser une isotherme d'adsorption non linéaire comme étant soit convexe, soit concave à l'axe des concentrations en abscisse.

Pour faire ressortir la signification de la forme épousée par une isotherme, envisageons le cas où $m_{e2} = 2m_{e1}$, les quantités adsorbées correspondantes étant m_{s2} et m_{s1} . Dans le cas d'une adsorption linéaire il est évident que $m_{s2} = 2m_{s1}$, c'est à dire que le rapport entre la quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant et la concentration de la solution est égal dans les deux cas ; on dit alors que la sorption suit la loi

de partage, le quotient m_s/m_e représentant la constance de distribution entre phases, indépendante de la concentration. Dans le cas d'une adsorption concave, $m_{s2} < 2m_{s1}$, c'est-à-dire qu'à la concentration m_{e2} une plus grande proportion de soluté va demeurer en solution qu'à la concentration m_{e1} . Enfin, dans le cas d'une adsorption convexe, $m_{s2} > 2m_{s1}$, la situation est opposée à celle présidant à l'adsorption concave, c'est-à-dire que la sorption est proportionnellement plus élevée à m_{e2} qu'à m_{e1} , la sorption spécifique croissant avec la concentration.

Il arrive aussi que l'isotherme épouse une forme hybride dite sigmoïde, qui peut être de deux espèces  et  soient respectivement des types II et V dans la classification B. E. T. Ces deux formes de sigmoïdes peuvent se limiter à leur partie initiale et médiane seulement  ou , si le domaine de concentration exploré (ou explo-
rable) n'est pas suffisant pour faire émerger le tronçon final de l'isotherme.

Or, les isothermes de distribution entre phases liquides immiscibles sont formellement similaires, on l'a vu, à celles qu'on enregistre pour l'adsorption sur un substrat solide ; sauf en ce qui concerne la possibilité que l'on a dans un système de phases liquides d'exprimer les concentrations du soluté d'une manière équivalente, en fractions molaires notamment, dans les deux milieux en présence.

L'importance de la notation thermodynamique symétrique devient décisive pour la forme de l'isotherme de partage quand la masse moléculaire d'un des solvants est relativement beaucoup plus importante que celle du second solvant. Ainsi, avec les triglycérides liquides tels que la trio-
léine ou la triricinoléine de poids moléculaire de 1000 environ, l'isotherme de partage du phénol s'inscrit sous forme concave quand les concentrations sont exprimées en fractions molaires et sigmoïdes, quand les concentrations sont exprimées en molalités, tenant compte ou non de la masse molaire du solvant lipidique. On conçoit dès lors que l'importance que l'on attache à la forme épousée par les isothermes d'adsorption dans un système

de coordonnées où les taux de sorption du soluté par l'adsorbant solide, souvent de dimension macromoléculaire, sont exprimés simplement par le rapport de masse Sorbat/Sorbant, n'a pas de signification physico-chimique précise.

Rappelons encore que dans le cas des adsorbants macromoléculaires hydrophiles, la sorption de molécules amphiliques à partir de leurs solutions dans l'eau décrit le plus souvent des courbes de forme sigmoïde complète ou incomplète, du type II B. E. T. Le segment courbe concave initial et le segment quasi rectiligne qui le suit, correspondant au domaine des solutions diluées, est généralement interprété par les auteurs comme répondant à deux processus entièrement distincts ; le segment courbe concave initial signifierait une adsorption à saturation sur la surface interne de l'adsorbant solide, dont l'allure serait hyperbolique par définition suivant Langmuir ; tandis que le segment rectiligne qui le suit serait l'expression d'un processus de dissolution dans l'intérieur de la macromolécule, dont l'allure serait linéaire en obéissance à la loi de Henry. Le partage entre phases volumiques est ainsi postulé comme étant invariablement linéaire, et inversement, tout écart au partage proportionnel signifierait une adsorption de surface.

Tout notre travail prouve le caractère aléatoire d'un tel postulat simplificateur à l'excès. En réalité, la variation du coefficient de partage en fonction de la concentration du soluté suit les mêmes règles physico-chimiques dans les systèmes de sorption solide-liquide, et de fait, les formes des isothermes enregistrées sont similaires dans les deux cas.

CAS DE LA SORPTION DU PHENOL SUR DES MACROMOLECULES BIOLOGIQUES.

La figure 33 reproduit la sorption du phénol à partir de sa solution aqueuse, alternativement par les cellules de levure (de boulangerie) intactes et par le résidu macromoléculaire obtenu par éclatement des cellules maintenues dans l'eau à 100°C pendant 15 mn, suivi de lavage répété du centrifugat cellulaire. Dans les deux cas, la courbe de sorption représente

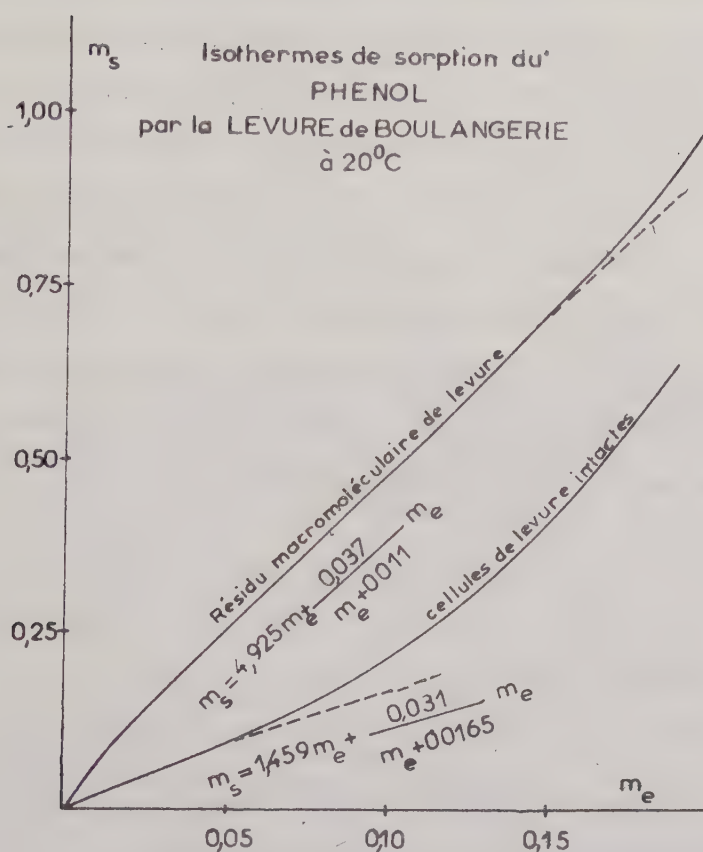


Fig. 33

une sigmoïde du type II B. E. T. , dont la partie comprenant le segment concave initial et le segment rectiligne, obéit à la relation combinée :

$$m_s = R \cdot m_e + \frac{A}{\alpha + m_e} \cdot m_e \text{ où } R \text{ représente la constante de partage de Henry, } A \text{ et } \alpha \text{ les constantes de l'hyperbole de Langmuir. Cette}$$

relation se vérifie toutefois dans un domaine de concentration plus vaste dans le cas de la matière solide (macromoléculaire) isolée de levure, très vraisemblablement du fait de sa dénaturation (coagulation) au départ par la chaleur. Tandis que dans le cas des cellules intactes, la relation évoquée cesse d'être valide dès que la concentration phénolique atteint 0,06 m dans le milieu aqueux de suspension, concentration qui est déjà cytolytique pour l'espèce cellulaire expérimentée. Tout se passe alors comme si au phénomène de cytolyse répondait un phénomène de dénaturation protéique.

Il est alors intéressant de constater que la distribution du phénol entre l'eau et les solvants polaires tels que l'alcool isoamylique et l'huile de ricin - dans lesquels γ_{so} du phénol est à l'origine nettement inférieur à 1 - donne lieu à ce même type d'isotherme en sigmoïde, lorsque les concentrations sont exprimées en molalités (fig. 23) . Nous pouvons donc en déduire que le phénol présente un coefficient d'activité thermodynamique également inférieur à l'unité dans le cas de la levure, c'est-à-dire que les sites d'attraction offerts par les protéine (et nucléoprotéines) levuriennes aux molécules phénoliques sont suffisantes pour que cette attraction se révèle plus opérante que l'attraction entre molécules de phénol.

en général nettement supérieur à 1 et va en décroissant avec la concentration croissante ; ces solvants comprennent des liquides aussi bien non polaires ou peu polaires comme les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques et leurs dérivés chlorés, que polaires comme le nitrobenzène et l'eau elle-même, mais dont l'état d'amphilie ou la balance polaire-non-polaire est très différent de celui du soluté phénolique, de sorte que les interactions d'auto-association entre molécules de soluté s'y trouvent favorisées. Dans les solvants dits complexants, γ_{s0} montre une valeur à l'origine inférieure à 1, ce qui entraîne une augmentation de γ_s avec la concentration ; ces solvants comprennent des liquides comme l'alcool isoamylique, la trioléine et la triricinoléine dont l'état d'amphilie moléculaire est favorable aux interactions de complexation entre molécules du soluté et molécules du solvant.

Le fait capital qui ressort alors de l'ensemble de nos résultats expérimentaux a trait au mode d'évolution décroissante en fonction de la concentration des coefficients d'activité des phénols dans les solvants associants qui s'avère être fondamentalement différent de celui observé avec les acides carboxyliques.

Dans le cas de ces acides en effet, la décroissance de γ_s est conforme à un mécanisme de dimérisation idéale dans le sens de Prigogine. Ainsi, dans le cas de l'acide benzoïque, l'inverse du coefficient d'activité relatif, $1/f_s$, augmente linéairement avec la concentration des monomères (m_m) jusqu'à l'activité 1 dans le benzène en suivant la formule classique : $1/f_s = m_s/m_m = 1 + 2K_d \cdot m_m$, où m_s est la molalité stoechiométrique, K_d la constante de dimérisation à la température de l'expérience. Notons en passant que les mesures spectroscopiques dans l'infra-rouge fournissent également le quotient m_s/m_m . De même, pour l'acide acétique, la relation de dimérisation idéale s'applique dans un large domaine de concentrations (pour lequel on dispose de données de f_e de cet acide dans l'eau).

En revanche, le comportement des corps à fonction OH-alcools et phénols - dans les solvants associants ne se réduit aucunement à un mécanisme de dimérisation, ni à un mécanisme d'association plus complexe

régi par une ou plusieurs constantes d'équilibre, comme ont tenté de le faire accréditer les auteurs spectroscopistes (Mecke, Hoffmann, Goggeshall et Saier) en vue d'expliquer les anomalies de comportement des composés oxhydrilés dans le benzène et le tétrachlorure de carbone.

Plus particulièrement, les résultats concernant le phénol montrent que l'augmentation de $1/f_s$ avec x_s s'effectue suivant une courbe sigmoïde dont la partie médiane est rectiligne dans une large zone de concentrations moyennes, obéissant à la formule simple : $1/f_s = x_s/x_m = A + B \cdot x_s$, où A - toujours inférieur à 1 par suite de la convexité initiale de la courbe sigmoïde - et B sont des constantes caractéristiques du solvant. Dans ce large domaine de concentrations $1/f_s$ est donc fonction linéaire non pas de la concentration des seuls monomères comme dans le cas des acides carboxyliques, mais bien de la concentration stoechiométrique totale du phénol dans le milieu. L'éthanol - dans le cyclohexane ou le chloroforme - vérifie également une relation de ce type.

L'interprétation moléculaire de la différence de comportement constatée entre les composés amphiliques à fonction COOH et ceux à fonction OH doit être recherchée dans le fait que les acides carboxyliques tendent à former en solution benzénique un dimère cyclique très stable, grâce au mécanisme d'association propre au radical COOH renfermant deux groupes polaires CO et OH, donc 1 H et 1 O associables par liaison H. Les composés oxhydrilés par contre, tendent à former au sein de la solution des structures s'approchant graduellement, à la faveur de la concentration de celles existant dans les solutés à l'état de corps pur. Pour les acides le phénomène répond à une auto-association idéale, en ce sens que pour l'espèce monomère comme pour l'espèce associée, l'idéalité de Henry est respectée indépendamment de la concentration les écarts observés n'étant qu'apparents, dûs à la formation de dimères dans la proportion régie par une constante d'équilibre. L'excès de solubilité relatif $(x_s - x_m)/x_m$ est alors fonction de la concentration du milieu en monomolécules :

$$\frac{(x_s - x_m)}{x_m} = 2K_d \cdot x_m$$

Pour les corps à groupement OH, le phénomène répond à une association dite autotrope en ce sens que les possibilités d'interaction soluté-soluté s'accroissent à mesure que s'accroît la concentration, interactions conduisant à un type d'association qui prend modèle sur la structure prévalente dans le composé oxhydrilé à l'état pur ; de ce fait, le degré de polymérisation du soluté ne reste pas fixe mais augmente continuellement sous l'effet même de sa concentration stoechiométrique dans le mélange solvant. L'excès de solubilité s'avère alors fonction du titre stoechiométrique de la solution en soluté associable : $1/f_s = x_s/x_m = A + B \cdot x_s$. En faisant $A = 1$ l'on a $(x_s - x_m)/x_m = B \cdot x_s$

En rappelant que $1/f_s = \gamma_{so}/\gamma_s$, on peut écrire encore :

$1/\gamma_s - 1/\gamma_{so} = (B/\gamma_{so}) x_s$ le nouveau coefficient angulaire B/γ_{so} s'étant avéré varier beaucoup moins que B avec la nature du solvant associant.

Des essais ont été tentés en vue de relier les valeurs de γ_{so} avec certaines propriétés physiques des solvants, compte tenu de ce que ces valeurs obtenues par la technique du coefficient de partage en système solvant-eau se rapportent aux solvants non anhydres mais saturés d'eau. Pour cette raison peut être, l'influence certaine, de la polarisabilité n'a pu être démontrée de façon quantitative. Un net parallélisme a encore été trouvé entre les valeurs de γ_{so} et celles de la densité d'énergie cohésive.

Dans les solvants dits complexants le comportement des solutés carboxylés et hydroxylés parait être similaire. Avec les deux catégories de solutés amphiliques, l'augmentation de f_s semble obéir à une relation symétrique par rapport à celle enregistrée pour la diminution de f_s des phénols dans les solvants associants : $1/f_s = A - B \cdot x_s$. Cette relation est vérifiée pour le phénol dans l'huile d'arachide entre 0,03 et 0,38 x_s , dans l'huile de ricin entre 0,16 et 0,35 ; pour l'acide acétique dans l'huile de ricin entre 0,08 et 0,55 x_s .

La formulation dégagée se révèle donc une application très générale pour l'étude de la variation des coefficients d'activité des composés amphi-

liques oxhydrilés dans les solvants organiques de nature très divers. Son utilisation devrait se révéler d'un intérêt certain dans les techniques analytiques modernes basées sur les phénomènes de partage, telles que la chromatographie ou la distribution à contre courant. Elle peut de même contribuer à une meilleure compréhension des propriétés physiologiques qualitatives des phénols et des alcools aliphatiques.

25. KREUZER J., Z. phys. Chem., 1943, 53 B, 213-24
26. LASSETTRE E.N. Chem. Rev., 1937, 20, 259-303
27. LASSETTRE E.N. et DICKINSON R.G., J. Am. Chem. Soc., 1939, 61, 54-7
28. LEWIS G. N. et RANDALL M., "Thermodynamics", McGraw Hill Book Company Ed. New-York and London, 1923.
29. LONG F. A. et McDEVIT W. F., Chem. Rev., 1952, 51, 119-69
30. MARZUKIN N. P., Zhur. Priklad. Khim., 1961, 34, 1175-6
31. MARTIN. M., J. Chim. Phys., 1962, 59, 736-49
32. MLODECKA. J., Rev. Chim. (Buccharest), 1959, 10, n°6, 343-7
33. MOELWYN-HUGUES E. A., J. Chem. Soc (London) 1940, 850-5
34. MOELWYN -HUGUES E. A., "Physical Chemistry" Pergamon Press Ed. 1957
35. NERNST W., Z. phys. Chem., 1891, 8, 110
36. PEDDLE C. J. et TURNER W. E. S., J. Chem. Soc., 1911, 99, 685-97
37. PHILBRICK F. A., J. Am. Chem. Soc., 1934, 56, 2581-5
38. PHILIP J. C. et CLARK C. H. D., J. Chem. Soc. (London) 1925, 27, I, 1274-7
39. PRIGOGINE I. et DEFAY R. "Thermodynamique chimique", Desoer Ed. Liège 1950
40. ROTHMUND V. et WILSMORE N. T. M., Z. phys. Chem. 1902, 40, 623
41. RUDERMAN I. W. Ind. Eng. Chem., 1946, 18, 753-9
42. SAROLEA L. et MATHOT, Trans. Faraday. Soc., 1953, 361, vol 49, part I.
43. SCATCHARD G. et RAYMOND C. L., J. Am. Chem. Soc., 1938, 60, 1278-87
44. SCHILOW N. et LEPIN., Z. phys. Chem., 1922, 101, 353-402
45. SPRUNG M. M., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed, 1941, 13, 35
46. STONE E. G., "Détermination of organic compounds" McGRAW-HILL Book Company Ed., 1956, p 121.
47. WASHBURN E. R. et HANDORF B. H. J. Am. Soc., 1935, 57, 441-3
48. WELLER R. SCHUBERTH H. et LEIBNITZ E., J. Prakt. Chem. 1963, 21 (5-6) 234-49.

[illegible]

- Introduction	1
- Objet du travail	11
Symboles utilisés	14
- Partie technique	16
Mode opératoire et mode de calcul	
Solvants et solutés utilisés	
Dosage bromométrique des phénols	
- Coefficient d'activité dans l'eau	24
Phénols	
Acide acétique	
- Travaux antérieurs concernant l'association de molécules amphiliques du phénol en particulier, en milieu solvant non polaire	37
- Partie expérimentale	51
Acide acétique	
Phénols	
- Discussion générale	100
Interprétation des résultats	
De la similitude entre isothermes de partage et isothermes d'adsorption	
Cas de la sorption du phénol par des macromolécules biologiques	
- Résumé et conclusions	119
Bibliographie	124

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

LES LIPOPROTEINES DU SERUM

VU et permis d'imprimer

MONTPELLIER, 1e

Le Recteur de l'Académie
de MONTPELLIER,

RICHARD

VU et approuvé

MONTPELLIER, 1e

Le Doyen de la Faculté
des Sciences,

B. CHARLES

